
This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

GoogleTM books

<https://books.google.com>





Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

Physics Library

QC

1

.P5852

Physikalische Zeitschrift

Begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgegeben von

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms

in Leipzig

in Würzburg

und

Prof. Dr. R. Seeliger

in Greifswald

EINUNDDREISSIGSTER JAHRGANG

1930

Mit 37 Tafeln



Verlag von S. Hirzel in Leipzig

1930



Druck von August Pries in Leipzig.
Printed in Germany.

Autoren- und Sachregister.

Abkürzungen: (B.) = Besprechung, (T.) = Tagesereignisse, (Ph.) = Physikertag Königsberg 1930, (Th.-S.-Schl.) = Gauvorträge Thüringen-Sachsen-Schlesien, (F. S.) = Faraday Society 1930, (Z. B.) = Zusammenfassende Berichte.

	Seite		Seite
A.			
Abbe, E., v. G. Linck. (B.)	1072	Amaldi, U. e T. Levi-Civita, Lezioni di Meccanica Razionale. Vol. I. 2. Aufl. (B.)	975
Abbildung: Über nahfeldscharfe —, v. M. Herzberger. (Th.-S.-Schl.)	805	Ammoniak: Das Gesetz von Grimm und die Ionisations-Potentiale der Moleküle von H_2O und NH_3 , v. R. Grinfeld	247
Abel, N. H. Eine Schilderung seines Lebens und seiner Arbeit, v. C. A. Bjerknes. (B.)	559	Amorphe Systeme: Die Dispersion der optischen Drehung —, v. G. Kortüm. (Z. B.)	641
Absorption und Rotationsdispersion von Weinsäurelösungen, v. G. Bruhat. (F. S.)	681	— — Berichtigung	872
Absorptionsmedium: Die Übergangseffekte der kosmischen Ultrastrahlung bei Variation des —, v. E. Steinke. (Ph.)	1019	Anomale Dispersion polarer Lösungen, v. R. Goldammer u. H. Sack	224
Absorptionsmessungen: Über die durchdringende Komponente der Ultrastrahlung, festgestellt durch — im Bodensee, v. E. Regener. (Ph.)	1018	Anorganische Chemie: Gmelins Handbuch der —. Systemnummer 31. 8. Aufl. (B.)	144
Absorptionsspektren: Die — der Dämpfe von Wismut und Antimon. Neue Terme in den Bogenspektren beider Elemente, v. F. Charola	457	— — Systemnummer 59: Eisen, Teil A, Lieferg. 1. 2. 8. Aufl. (B.)	340
Additions-Potential I, 4 Volt: Über das Vorkommen des — und Subtraktions-Potentials I, 4 Volt im Quecksilberatom, v. R. G. Loyarte. (Kritische Darlegung.)	929	— — Teil B, Lieferg. 1 u. 2. 8. Aufl. (B.)	591
Aderhold, H., C. Schaefer u. F. Matossi, Die Polarisation der Ramanstrahlung in Kristallen. (Th.-S.-Schl.)	801	Antimon: Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Wismut und —. Neue Terme in den Bogenspektren beider Elemente, v. F. Charola	457
Aerodynamik: Vier Abhandlungen zur Hydrodynamik und —, v. L. Prandtl u. A. Betz. (B.)	871	Aperiodische Vorgänge: Die — in der Quantenmechanik, v. G. Wentzel. (Ph.)	1006
— des Fluges, v. H. Schmidt. (B.)	871	Aromatische Diamine: Über die elektrischen Momente —, v. J. W. Williams u. J. M. Fogelberg	363
Aktiver Körper: Über die Ursache der Änderung des Drehvermögens eines — v. R. Lucas. (F. S.)	683	Astronomie: Das Spiegelteleskop in der —, v. E. v. Krudy. (B.)	512
Aktive Verbindungen: Die Existenz racemischer Verbindungen in Lösungen und die Anwendung des Zirkulardichroismus zur Herstellung —, v. A. Cotton. (F. S.)	680	Astrophysik: Handbuch der —. Herausg. v. G. Eberhard, A. Kohlschütter, H. Lüdendorff. Bd. II. 1. Hälfte, 2. Teil, I. (B.)	511
Akustik: Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik. I. Bd., 3. Teil, 11. Aufl. —. Bearb. v. E. Waetzmann. (B.)	342	Äthylalkohol: Über die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von Gasen und die Ergebnisse bei Methyl- und —, v. H. A. Stuart	616
Akustische Siebketten: Über —, v. E. Lewy. (Th.-S.-Schl.)	358	— Einfluß der Konzentration auf die Konstanten der Rotationsdispersionsgleichung des Kampfers in —, v. G. Owen. (F. S.)	684
Alkalien: Zur quantitativen Spektralanalyse der —, v. H. Lucas. (Th.-S.-Schl.)	803	Atmosphäre: Eine Methode zur Untersuchung von Echos bei der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in der —, v. G. Goubau	333
— — Berichtigung	1040	Atom: Über das Vorkommen des Additions- und Subtraktions-Potentials I, 4 Volt im Quecksilberatom. (Kritische Darlegung.) Die quantifizierte Rotation des —, v. R. G. Loyarte	929
Alkalizellen: Über einen neuen lichtelektrischen Effekt an —, v. E. Marx u. A. E. H. Meyer. (Th.-S.-Schl.)	352	Atome: Zur Frage der Dreierstöße bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den —, v. H. Senftleben u. O. Riechmeier. (Th.-S.-Schl.)	822
Aluminium: Messungen von Atomtrümmern aus —, Beryllium, Eisen und Kohlenstoff nach der Rückwärtsmethode, v. H. Pose. (Th.-S.-Schl.)	360	— Über die „quantifizierte Rotation der —“, v. E. Loedel-Palumbo	926
— Über die Beeinflussung der Kathodenstrahlreflexion an <i>Al</i> und <i>Pt</i> durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und die dabei auftretenden positiven und negativen Zusatzströme, v. W. Kohl. (Th.-S.-Schl.)	822	— Über die Reaktionskinetik bei der Bildung von Wasserstoffmolekülen aus den —, v. H. Senftleben u. O. Riechmeier. (Ph.)	960
— Über Richtungsverteilung der von Polonium- α -Strahlen aus — ausgelösten <i>H</i> -Teilchen, v. H. Pose. (Ph.)	943	Atomabstand: Über den — in Kristallen tetraedrischer Struktur, v. K. F. Niessen	610
		Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband, v. A. Sommerfeld. (B.)	391
		Atomgröße: Röntgeninterferenzen und —, v. P. Debye	419

	Seite		Seite
Atomphysik und Sternphysik, v. G. Joos. (B.)	393	Betti, M. , Optisches Drehungsvermögen und chemische Konstitution. (F. S.)	679
— Das Eingreifen der — in die technische Anwendung der Gasentladungen, v. R. Seeliger. (Ph.)	1056	Betz, A. u. L. Prandtl , Vier Abhandlungen zur Hydrodynamik und Aerodynamik. (B.)	871
— Technische Verfahren im Lichte der neuzeitlichen Atomvorstellung, — und Lichterzeugung, v. M. Pirani. (Ph.)	1078	Beugung der Materiestrahlen, v. S. Kikuchi. (Z. B.)	777
Atomtrümmer: Messungen von — aus Aluminium, Beryllium, Eisen und Kohlenstoff nach der Rückwärtsmethode, v. H. Pose. (Th.-S.-Schl.)	360	Beugungserscheinungen an Molekularstrahlen, v. O. Stern. (Ph.)	953
Atomvorstellung: Technische Verfahren im Lichte der neuzeitlichen —, Atomphysik und Lichterzeugung, v. M. Pirani. (Ph.)	1078	Bewegte Systeme: Betrachtungen über die Stabilität —, v. M. Schuler	849
Atomzertrümmerungsprozesse: Über die theoretische Behandlung der —, v. G. Beck. (Ph.)	945	Bewilogua, L. , Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen, v. P. Debye. (Nach Versuchen mit — u. F. Ehrhardt.)	142
Ausdehnungskoeffizient: Ein einfaches Übungsgerät zum Nachweis des Gesetzes von Gay-Lussac und zur Bestimmung des — der Luft, v. W. Widder	334	Binäre Gemische: Der Ramaneffekt in —, v. A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch	514
Austin, P. C. , Rotationsdispersion der Weinsäure und ihrer Derivate. (F. S.)	682	Bindung: Der gegenwärtige Stand der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren —, v. W. Heitler. (Z. B.)	185
B.		Bisacre, F. F. P. , Praktische Infinitesimalrechnung. Berecht. dtische Ausg. (B.)	975
Barbulescu, N. , Die Zustandsgleichung der Oberfläche	48	Bjerknes, C. A. , Niels Henrik Abel. Eine Schilderung seines Lebens und seiner Arbeit. (B.)	559
Barkhausen, H. , Elektronen-Röhren. 3. Bd. (Empfänger.) (B.)	559	Blank, F. , Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit und Streckgrenze des Steinsalzkrystalles von den Kristallisationsbedingungen, v. A. Smekal. (Nach Versuchen v. —)	229
Barnes: Über das Einfangen von Elektronen durch freie Heliumkerne und den Effekt von Davis und —, v. W. Wessel. (Th.-S.-Schl.)	357	Blaugraue Brennfleckstrahlung: Neue Untersuchungen über die — der Lilienfeld-Röntgenröhre, v. F. Rother u. W. M. Cohn	687
Barretermethode: Über Hochfrequenzmessungen nach der —, v. M. Wien. (Th.-S.-Schl.)	793	Bleiglanzkristall: Über die elektrischen Eigenschaften des —, v. F. Regler	168
Bartels, H. , Über das Grenzkontinuum der Natriumnebensenien. (Ph.)	1016	Blitzforschung: Zur —, v. O. Prochnow	335
Bauer, H. , Ein rotierendes Lichtquantenmodell. (Ph.)	882	Bodengase: Über die Schwankungen der Ionisation der — in Sibirien im Laufe des Jahres, v. M. Orlowa, G. Hodalewitsch u. N. Ljamin	585
Beck, G. , Über die theoretische Behandlung der Atomzertrümmerungsprozesse. (Ph.)	945	Bodensee: Über die durchdringende Komponente der Ultrastrahlung, festgestellt durch Absorptionsmessungen im —, v. E. Regener. (Ph.)	1018
Bedi, R. S. , Widerstandsveränderungen bei längsgespanntem Nickeldraht	180	Bogenentladungen: Studien über den Mechanismus des Lichtbogens, v. R. Seeliger u. H. Wulfhekel. III. Über — bei tiefen Drucken	691
Béhounek, F. , Ein Beitrag zu den Versuchen über die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles — Bemerkungen v. St. Maracineanu	1032	Bogenspektren: Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Wismut und Antimon. Neue Terme in den — beider Elemente, v. F. Charola	457
— Erwiderung auf die Bemerkungen, v. F. Béhounek	1036	Born, M., u. J. Franck , Struktur der Materie in Einzeldarstellungen. Bd. VIII. (B.)	392
— Bemerkungen zur Erwiderung, v. St. Maracineanu	1038	Brendel, B. , Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit. (Th.-S.-Schl.)	822
Békésy, G. v. , Zur Theorie des Hörens. Über das Richtungshören bei einer Zeitdifferenz oder Lautstärkenungleichheit der beiderseitigen Schalleinwirkungen	824	— u. H. Sack , Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit. II. (Th.-S.-Schl.)	345
Benndorf, H. , Über die Bewegung fester Körper in einer Flüssigkeit mit Reibung	593	Brennfleckstrahlung: Neue Untersuchungen über die blaugraue — der Lilienfeld-Röntgenröhre, v. F. Rother u. W. M. Cohn	687
Beran, O. , Feldstärkenabhängigkeit von Gegen- spannungen und wahrem Leitvermögen in Ionenkristallen, v. A. Smekal. (Nach Versuchen v. — u. F. Quittner.) (Th.-S.-Schl.)	809	Breyer, F. u. R. Suhrmann , Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung einer monatomaren Natriumschicht auf die Glühelktronenemission eines Wolframdrahtes. (Th.-S.-Schl.)	823
Bergmann, L. , Demonstrationsversuche mit kurzen elektrischen Wellen. (Th.-S.-Schl.)	359	Broglie-Wellen: Die de — in mechanistischer Vorstellung und eine erweiterte Zustandsgleichung für Gase, v. A. Korn. (Ph.)	955
Berndt, G. , Grundlagen und Geräte technischer Längenmessungen. M. ein. Anh. v. H. Schulz. 2. verm. u. verb. Aufl. (B.)	711	Brownsche Bewegung: Eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie. Weitere experimentelle Ergebnisse über den Einfluß des Lichtes auf die — der Rußteilchen, v. V. Pospíšil	65
Beryllium: Messungen von Atomtrümmern aus Aluminium, —, Eisen und Kohlenstoff nach der Rückwärtsmethode, v. H. Pose. (Th.-S.-Schl.)	360	— — Bemerkungen v. A. Deubner	909
Bestrahlung: Über die Beeinflussung der Kathodenstrahlreflexion an Al und Pt durch — mit ultravioletttem Licht und die dabei auftretenden positiven und negativen Zusatzströme, v. W. Kohl. (Th.-S.-Schl.)	822	— Zur Nadelstrahlung und —, v. V. Pospíšil	78
		— — Bemerkungen v. A. Deubner	909

	Seite
Brüche, E. , Experimente zu Störers Polarlichttheorie. (Ph.)	1011
— u. W. Ende , Demonstrationsversuche zu Störers Polarlichttheorie. (Ph.)	1015
Bruhat, G. , Absorption und Rotationsdispersion von Weinsäurelösungen. (F. S.)	681
— <i>Traité de Polarimétrie</i> . (B.)	743
Brunn, A. v. , Das Spiegelteleskop in der Astronomie, v. E. v. Krudy. 2., wes. umgearb. Aufl. v. —. (B.)	512
Bunsengesellschaft: 35. Hauptvers. der Deutschen — für angewandte physikal. Chemie v. 28. Mai bis 1. Juni 1930 in Heidelberg. (T.)	512

C.

Carson, J. R. , (American Telephone and Telegraph Co.) Elektrische Ausgleichsvorgänge und Operatorenrechnung. <i>Erweit. dtsche Bearb.</i> v. F. Ollendorff u. K. Pohlhausen. (B.)	340
Charola, F. , Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Wismut und Antimon. Neue Terme in den Bogenspektren beider Elemente	457
Chemie: <i>Gmelins Handbuch der anorganischen —</i> . 8. Aufl. Nr. 31. 59 (B.)	144 340
Chemische Emissionsspektralanalyse: Die —, v. W. Gerlach u. E. Schweitzer. (B.)	559
Chemische Konstitution: Optisches Drehungsvermögen und —, v. M. Betti. (F. S.)	679
Chemische Valenz- und Bindungslehre, v. F. Ephraim. (B.)	711
Claus, B. , Leuchterscheinungen am Karborunddetektor. (Th.-S.-Schl.)	360
Cohn, W. M. u. F. Rother , Neue Untersuchungen über die blaugraue Brennfleckstrahlung der Lilienfeld-Röntgenröhre	687
Conrad, R. , Über das Auftreten von doppelt positiv geladenen Molekülen im Kanalstrahl. (Ph.)	888
Corlin, A. , Ergebnisse der Ultrastrahlungsmessungen in Nord-Schweden. (Ph.)	1065
Cotton, A. , Die Existenz racemischer Verbindungen in Lösungen und die Anwendung des Zirkulardichroismus zur Herstellung aktiver Verbindungen. (F. S.)	680

D.

Dadiou, A. u. K. W. F. Kohlrausch , Der Raman-Effekt in binären Gemischen	514
Dämpfe: Die Absorptionsspektren der — von Wismut und Antimon. Neue Terme in den Bogenspektren beider Elemente, v. F. Charola	457
— Ein neuer Hauptsatz für reale Gase und —, v. E. J. M. Honigmann. (Auszug.) (Ph.)	1064
— Berichtigung	1080
Dampflampen: Vorrichtung zum Schutze der Quecksilber- — mit Wasserstromkühlung, v. L. Piatti	182
Darmois, E. , Salzeffekt und optisches Drehvermögen. (F. S.)	681
Das, A. K. u. K. Wölcken , Über Versuche mit dem Elektronenählrohr	136
Davis: Über das Einfangen von Elektronen durch freie Heliumkerne und den Effekt von — und Barnes, v. W. Wessel. (Th.-S.-Schl.)	357
Debye, P. , Polare Molekeln. (B.)	64
— Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen. (Nach Versuchen mit L. Bewilogua u. F. Ehrhardt.)	142
— Röntgenzerstreuung an Flüssigkeiten und Gasen. (Th.-S.-Schl.)	348

Debye, P. , Röntgeninterferenzen und Atomgröße — u. H. Menke , Bestimmung der inneren Struktur von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen. (Th.-S.-Schl.)	419 797
Defant, R. , Meteorologie. 5., umgearb. Aufl. (B.)	343
Defretin, A. , <i>Cours d'électricité industrielle</i> . Tome I. (B.)	560
Demonstrationsversuche mit kurzen elektrischen Wellen, v. L. Bergmann. (Th.-S.-Schl.)	359
— Vorführung einiger —, v. C. Schaefer. (Th.-S.-Schl.)	359
Descamps, R. , Methode zur Messung des optischen Drehvermögens im Ultraviolett. (F. S.)	679
Detektoren: Über —, v. J. Vrede	323
Deubner, A. , Bemerkungen zu den Arbeiten v. V. Pospisil: „Über eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie“	909
Diamine: Über die elektrischen Momente aromatischer —, v. J. W. Williams u. J. M. Fogelberg	363
Dielektrika: Über die mehrfache Assoziation in flüssigen —, v. M. Wolfke	498
Dielektrizitätskonstante: Über den allgemeinen Charakter und die Gestalt der Formel für die — unhomogener Mischungen, v. A. Piekara	579
— Über eine Methode zur Untersuchung von Druckvorgängen mittels der Druckabhängigkeit der —, v. F. Trendelenburg. (Ph.)	1030
Dielektrizitätskonstanten: Bestimmung des elektrischen Momentes eines Moleküls aus dem Temperaturverhalten der —, v. R. Sänger	306
Differentialgeometrie: Lehrbuch der —, v. A. Duschek u. W. Mayer. Bd. I. (B.)	912
Differentialgleichungen: Partielle —, v. G. Hoh-eisel. (B.)	144
— Partielle —, v. J. Horn. 2., umgearb. Aufl. (B.)	776
Differentialrechnung: Angewandte — und Integralrechnung, v. A. Harnack. (B.)	144
Dingler, H. , Über eine exakte philosophische Methode, welche auch für die Physik relevant ist	555
Dipolmoment: Über das — homologer Reihen, v. P. C. Mahanti	546
Dipolmomente: Über die — einiger organischer Moleküle, v. K. L. Wolf	227
Diracsche Wellengleichung I. Ordnung: Die — mit zwei Komponenten, v. E. Reichenbächer. (Ph.)	886
Diracs wellenmechanische Theorie des Elektrons und ihre feldtheoretische Ausgestaltung, v. C. Lanczos	120
Dispersion: Anomale — polarer Lösungen, v. R. Goldammer u. H. Sack	224
— — (Th.-S.-Schl.)	345
— der elektrolytischen Leitfähigkeit, v. B. Brendel u. H. Sack. II. (Th.-S.-Schl.)	345
— —, v. B. Brendel. (Th.-S.-Schl.)	822
— Die — der Röntgenstrahlen, v. E. Nähring. (Z. B.)	401
— Die — der optischen Drehung amorpher Systeme, v. G. Kortüm. (Z. B.)	641
— — Berichtigung	872
— Über die — einiger organischer Flüssigkeiten im Ultraviolett, v. P. Guillery	700
Dispersionsgleichung: Bemerkungen zur Berechnung der —, v. Th. M. Lowry u. G. Owen. (F. S.)	679
Dissymmetrie: Molekulare —, v. W. H. Mills. (F. S.)	684

	Seite		Seite
Divergente Düsen: Bemerkungen zum Aufsatz „Der Energieumsatz —“ v. H. Lorenz, in der Physik. Zeitschr. 30, 77, 1929, v. R. Siegmund	774	Ehrhardt, F., Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen, v. P. Debye. (Nach Versuchen mit L. Bewilogua u. —.)	142
— — — — — Erwiderung, v. H. Lorenz	775	Eich, J. u. L. Watrinet, Physik der Arbeitsschule. 2. Aufl. (B.)	807
Divergente Kanäle: Untersuchungen über die Strömungen des Wassers in konvergenten und —, v. J. Nikuradse. (B.)	558	Einstein, A., Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. 5. Aufl. (B.)	1080
Drehbarkeit: Das Prinzip der freien — von optisch-aktiven Molekülen, v. K. L. Wolf. (F. S.)	676	Eisen: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 59: —, 8. Aufl.	340 501 591
Drehung: Die Dispersion der optischen — amorpher Systeme, v. G. Kortüm. (Z. B.)	641	— — — — — Messungen von Atomtrümmern aus Aluminium, Beryllium, — und Kohlenstoff nach der Rückwärtsmethode, v. H. Pose. (Th.-S.-Schl.)	360
— — — — — Berichtigung	872	— — — — — Die Legierungen des ternären Systems — Nickel-Kobalt, v. H. Kühlewein. (Z. B.)	626
Drehungsvermögen: Optisches — und chemische Konstitution, v. M. Betti. (F. S.)	679	Ekefors, E., Spektren im extremen Ultraviolett	737
Drehvermögen: Die physikalische Deutung des optischen —, v. W. Kuhn. (F. S.)	674	Elektrische Ausgleichsvorgänge und Operatorenrechnung, v. J. R. Carson. (B.)	340
— — — — — Die Einwirkung polarer Substituenden auf das optische — organischer Verbindungen, v. H. G. Rule. (F. S.)	677	Elektrische Eigenschaften: Über die — des Bleiglanzkrystalles, v. F. Regler	168
— — — — — Methode zur Messung des optischen — im Ultraviolett, v. R. Descamps. (F. S.)	679	Elektrische Felder: Über die Erzeugung sehr hoher — und ihre Anwendung in der Spektroskopie, v. H. Rausch v. Traubenberg. (Ph.)	958
— — — — — Salzeffekt und optisches —, v. E. Darmais. (F. S.)	681	Elektrisches Fernsehen, v. A. Korn. (B.)	975
— — — — — Über die Ursache der Änderung des — eines aktiven Körpers, v. R. Lucas. (F. S.)	683	Elektrische Leitfähigkeit: Zur Messung der — der Erde durch Induktion, v. I. Koenigsberger	487
— — — — — Beziehung zwischen — der Glieder homologer Reihen, v. J. Kenyon. (F. S.)	686	— — — — — Die Änderungen der — ferromagnetischer Stoffe in longitudinalen Magnetfeldern, v. O. Stierstadt	561 640
Dreiecksigkeit: Zur — der Erdfigur und Begründung der Lehre von der Isostasie, v. F. Hopfner. (Z. B.)	289	— — — — — Berichtigung	640
Dreierstöbe: Zur Frage der — bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen, v. H. Senftleben u. O. Riechmeier. (Th.-S.-Schl.)	822	Elektrische Leitung: Über die — in Silizium, v. A. Schulze. (Ph.)	1062
Driesch, H., Relativitätstheorie und Weltanschauung. 2. Aufl. (B.)	1039	Elektrischer Lichtbogen: Der Werdegang des —, v. B. Duschnitz	232
Druckabhängigkeit: Über eine Methode zur Untersuchung von Druckvorgängen mittels der — der Dielektrizitätskonstante, v. F. Trendelenburg. (Auszug.) (Ph.)	1030	Elektrisches Moment: Bestimmung des — eines Moleküls aus dem Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstanten, v. R. Sänger	306
Druckvorgänge: Über eine Methode zur Untersuchung von — mittels der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante, v. F. Trendelenburg. (Auszug.) (Ph.)	1030	Elektrische Momente: Über den Verlauf der — in homologen Reihen, v. H. A. Stuart	80
Duantenelektrometer: Über eine vereinfachte Form des — (mit Demonstration), v. G. Hoffmann u. W. S. Pforte. (Th.-S.-Schl.)	822	— — — — — Über die — aromatischer Diamine, v. J. W. Williams u. J. M. Fogelberg	363
Durchdringende Komponente: Über die — der Ultrastrahlung, festgestellt durch Absorptionsmessungen im Bodensee, v. E. Regener. (Ph.)	1018	— — — — — einiger Moleküle, v. H. Müller u. H. Sack. (Th.-S.-Schl.)	815
Duschek, A. u. W. Mayer, Lehrbuch der Differentialgeometrie. Bd. I. (B.)	912	Elektrische Schwingungen: Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter —, v. K. Niemeyer	764
Duschnitz, B., Der Werdegang des elektrischen Lichtbogens	232	Elektrische Wellen: Demonstrationsversuche mit kurzen —, v. L. Bergmann. (Th.-S.-Schl.)	359
Düsen: Bemerkungen zum Aufsatz: „Der Energieumsatz divergenter —“ v. H. Lorenz, in der Physik. Zeitschr. 30, 77, 1929, v. R. Siegmund	774	Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen, v. W. Meißner u. H. Scheffers. 2. Mitteilung	574
— — — — — Erwiderung, v. H. Lorenz	775	Elektrizität: Cours d'électricité industrielle, v. A. Defretin. Tome I. (B.)	560
E.		Elektrolyte: Zwei Bemerkungen zur Theorie der Zähigkeit von Lösungen starker —, v. B. N. Finkelstein	165
Echo: Eine Methode zur Untersuchung von — bei der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in der Atmosphäre, v. G. Goubau	333	— — — — — Hochfrequenzleitfähigkeit starker — in wässrigen Zuckerlösungen, v. S. Mizushima u. H. Sack. (Th.-S.-Schl.)	811
Eckart, C. u. H. Hönl, Grundzüge und Ergebnisse der Wellenmechanik. (Z. B.)	89	Elektrolytische Leitfähigkeit: Dispersion der —, v. B. Brendel u. H. Sack. II. (Th.-S.-Schl.)	345
Edqvist, T., Eine Tabelle zur kinetischen Gastheorie	1032	— — — — —, v. B. Brendel. (Th.-S.-Schl.)	822
Ehrenhaft, F., Die longitudinale und transversale Elektro- und Magnetophotophorese	478	Elektrolytlösungen: Über die Zähigkeit der —, v. B. N. Finkelstein	130
		Elektromagnetische Schwingungen: Spannungsmessung bei schnellen — mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes, v. L. Pungs u. H. Vogler	485
		Elektromagnetische Wellen: Eine Methode zur Untersuchung von Echos bei der Ausbreitung — in der Atmosphäre, v. G. Goubau	333

	Seite		Seite
Elektromotorische Kraft: Über die Änderung der — des Zinks unter der Einwirkung des Lichtes, v. A. Schükarew u. L. Wereschthagin	590	Entropie: Über die — fester Körper bei sehr tiefen Temperaturen, v. H. Ludloff. (Th.-S.-Schl.)	362
Elektron: Diracs wellenmechanische Theorie des — und ihre feldtheoretische Ausgestaltung, v. C. Lanczos	120	Ephraim, F. , Chemische Valenz- und Bindungslehre. (B.)	711
— Die spezifische Ladung des —, v. F. Kirchner	1073	Erde: Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der — durch Induktion, v. I. Koenigsberger	487
Elektronen: Eine einfache und exakte Methode zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer —, v. R. Suhrmann u. H. Theissing. (Th.-S.-Schl.)	352	Erdfigur: Zur Dreiachsichtigkeit der — und Begründung der Lehre von der Isostasie, v. F. Hopfner. (Z. B.)	289
— Über das Einfangen von — durch freie Heliumkerne und den Effekt von Davis und Barnes, v. W. Wessel. (Th.-S.-Schl.)	357	Erdmagnetische Störungen: Untersuchung über die Beziehung der Höhenstrahlung zu —, v. W. M. H. Schulze. (Ph.)	1022
Elektronenbeugung: Anwendung der — auf das Problem der freien Drehbarkeit, v. R. Wierl	366	Erdmagnetismus: Nachrichten über die Solar-konstante, — und Sonnenflecke auf Welle 16060 von der U. S. Marine Station NAA. (T.)	872
— Einige neue Versuche über —, v. F. Kirchner. (Ph.)	1025	Erk, S. u. M. Jakob , Der Wärmeübergang beim Kondensieren von Heiß- und Satttdampf. (B.)	343
— und Molekülstruktur, v. R. Wierl. (Ph.)	1028	Eucken, A. , Energie- und Wärmeinhalt. (B.)	338
Elektroneninterferenzen: Über Anwendungen der — zur Strukturanalyse, v. E. Rupp. (Ph.)	1076	— Zur Kenntnis des Nernstschen Wärmesatzes. (Th.-S.-Schl.)	361
Elektronenphysik: Electron Physics, v. I. B. Hoag. (B.)	592	Eve, A. S. u. D. A. Keys , Applied Geophysics. (B.)	64
Elektronen-Röhren, v. H. Barkhausen. 3. Bd. (Empfänger.) (B.)	559	Experimentalphysik: Handbuch der —, v. W. Wien u. F. Harms. Bd. VIII, 1. Bd. IX, 1. Bd. XIII, 3. (B.)	338 712 911
— Die — und ihre technischen Anwendungen, v. H. G. Möller. (B.)	808		
Elektronenschwingungen: Ein Gegentaktozillator für —, v. H. E. Hollmann	56	F.	
Elektronenstrahlen: Die Schwärzung photographischer Platten durch —, v. M. J. Nacken	296	Faraday: Hundertjahrfeier der „Royal Institution“ in London zu Ehren von — Entdeckung der elektromagnetischen Induktion im September 1931. (T.)	840
Elektronenwellen: Über polarisierte —, v. E. Fues u. H. Hellmann	465	Farbe: Colour and Colour Theories, v. Chr. Ladd-Franklin. (B.)	776
Elektronenzählrohr: Über Versuche mit dem —, v. A. K. Das u. K. Wölcken	136	Feldstärkenabhängigkeit von Gegenspannungen und wahrem Leitvermögen in Ionenkristallen, v. A. Smekal. (Nach Versuchen v. O. Beran u. F. Quittner.) (Th.-S.-Schl.)	809
Elektrooptischer Kerreffekt: Spannungsmessung bei schnellen elektromagnetischen Schwingungen mit Hilfe des —, v. L. Pungs u. H. Vogler	485	Feldtheoretische Ausgestaltung: Diracs wellenmechanische Theorie des Elektrons und ihre —, v. C. Lanczos	120
Elektrophotophorese: Die longitudinale und transversale — und Magnetophotophorese, v. F. Ehrenhaft	478	Feldverteilung und Fehlerquellen im Starkeffekt nach der Lo Surdo-Methode, v. W. Steubing. (Th.-S.-Schl.)	350
Elektrotechniker: Verband Deutscher — „Kleines Abonnement“. (T.)	592	Fernsehen: Elektrisches —, v. A. Korn. (B.)	975
Elektrotechnische Kommission: Internationale — 7. Volltagung in Stockholm, Kopenhagen u. Oslo v. 27. Juni bis 9. Juli 1930. (T.)	464	Ferromagnetische Materialien bei schwachen Wechselfeldern, v. R. Goldschmidt. (Ph.)	1058
Elemente: Die quantitative Spektralanalyse der — und ihre Anwendung auf biologische, agrikulturchemische und mineralogische Aufgaben, v. H. Lundegårdh. (B.)	344	Ferromagnetische Stoffe: Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit — in longitudinalen Magnetfeldern, v. O. Stierstadt	561
— Atlas der letzten Linien der wichtigsten —, v. F. Löwe. (B.)	392	— — Berichtigung	640
— Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Wismut und Antimon. Neue Terme in den Bogenspektren beider —, v. F. Charola	457	Feste Körper: Über die Entropie — bei sehr tiefen Temperaturen, v. H. Ludloff. (Th. S.-Schl.)	362
Emissionsspektralanalyse: Die chemische —, v. W. Gerlach u. E. Schweitzer. (B.)	559	— Über die Bewegung — in einer Flüssigkeit mit Reibung, v. H. Benndorf	593
Ende, W. u. E. Brüche , Demonstrationsversuche zu Störers Polarlichttheorie. (Ph.)	1015	— Viskosität und innere Reibung —, v. B. Guttenberg u. H. Schlechtweg	745
Energiedichte: Die obere Grenze der — und einige thermodynamische Schlußfolgerungen, v. S. Suzuki	618	Feussner, W., v. F. A. Schulze	513
Energie- und Wärmeinhalt, v. A. Eucken. (B.)	338	Finkelnburg, W. , Kontinuierliche Gasspektren. (Z. B.)	I
Energieumsatz: Bemerkungen zum Aufsatz: „Der — divergenter Düsen“ v. H. Lorenz, in der Physik. Zeitschr. 30, 77, 1929, v. R. Siegmund	774	Finkelstein, B. N. , Über die Zähigkeit der Elektrolytlösungen	130
— — Erwiderung, v. H. Lorenz	775	— Zwei Bemerkungen zur Theorie der Zähigkeit von Lösungen starker Elektrolyte	165
		Fleischer, R. u. H. Teichmann , Über den Einfluß von Stickoxyd auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums. (Th.-S.-Schl.)	351
		— Die Erhöhung des lichtelektrischen Effektes des Kaliums durch Wasserstoff. (Th.-S.-Schl.)	351
		Fletcher, H. , Speech and Hearing. (B.)	342
		Flug: Aerodynamik des —, v. H. Schmidt. (B.)	871
		Flüssige Dielektrika: Über die mehrfache Assoziation in —, v. M. Wolfke	498

	Seite		Seite
Flüssigkeit: Schwingungen von Membranen in einer pulsierenden —. Ein Beitrag zur Resonanztheorie des Hörens, v. W. Kucharski	264	Gegenelektrode: Herabminderung des störenden Einflusses der Heizspannung an den Enden einer Glühkathode durch eine — mit überlagertem Spannungsgefälle, v. G. Mönch	904
— Über die Bewegung fester Körper in einer — mit Reibung, v. H. Benndorf	593	Gegenspannungen: Feldstärkenabhängigkeit von — und wahren Leitvermögen in Ionenkristallen, v. A. Smekal. (Nach Versuchen v. O. Beran u. F. Quittner.) (Th.-S.-Schl.)	809
Flüssigkeiten: Röntgenzerstreuung an — und Gasen, v. P. Debye. (Th.-S.-Schl.)	348	Gegentaktoszillator: Ein — für Elektronenschwingungen, v. H. E. Hollmann	56
— Über optisch leere, kristalline — und über die verschiedenen Arten der kristallinen —, v. D. Vorländer	428	Gehrcke, E. , Objektive Vorführung der Haidingerschen Polarisationsbüschel. (Ph.)	957
— Über die Dispersion einiger organischer — im Ultraviolett, v. P. Guillery	700	— Die Patina auf Quarzen als Zeitmesser. (Ph.)	970
Bestimmung der inneren Struktur von — mit Röntgenstrahlen, v. P. Debye u. H. Menke. (Th.-S.-Schl.)	797	— u. E. Lau , Multiplex-Interferenzspektroskop. (Ph.)	973
Fogelberg, J. M. u. J. W. Williams , Über die elektrischen Momente aromatischer Diamine	363	Gelatinemicrocell: Zur röntgenographischen Strukturuntersuchung des —, v. K. Herrmann. (Ph.)	1060
Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 310. (B.)	343	Geologische Zeitmessung: Zur Kritik der —, v. G. Kirsch. (Ph.)	1017
Franck, J. u. M. Born , Struktur der Materie in Einzeldarstellungen. Bd. VIII. (B.)	392	Geophysik: Applied Geophysics, v. A. S. Eve u. D. A. Keys. (B.)	64
Frankenberger, E. , Über die Koagulation von Wolken und Nebel	835	— Die gravimetrischen Verfahren der angewandten —, v. H. Haalck. (B.)	344
— u. A. Wigand , Über Beständigkeit und Koagulation von Nebel und Wolken	204	Gerding, H., A. Smits u. W. Hertogh , Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs	768
Fraunhofer, J.: — Leben, Leistungen und Wirksamkeit, v. M. v. Rohr. (B.)	341	Gerlach, W. , Über die Ramanbanden des Wassers — u. E. Schweitzer , Die chemische Emissionsspektalanalyse. Grundlagen und Methoden. (B.)	695
Frequenzabhängigkeit der Funkenspannung in Luft, v. H. Lassen	868	Gerthsen, Chr. , Der Kanalstrahlenstoß. (Ph.)	559
Fues, E. u. H. Hellmann , Über polarisierte Elektronenwellen	465	Geschwindigkeitsmessungen in stehenden Luftwellen, v. H. Müller. (Th.-S.-Schl.)	948
Funkel: Die Wirkung der langwelligen Strahlung des — auf die photographische Schicht, v. M. Lewitsky	769	Geschwindigkeitsverteilung: Eine einfache und exakte Methode zur Messung der — lichtelektrischer Elektronen, v. R. Suhrmann u. H. Theissing. (Th.-S.-Schl.)	350
— — Berichtigung	1080	Gleichgewichte: Innere — in den festen Phasen, v. A. Smits. I	352
Funkenspannung: Frequenzabhängigkeit der — in Luft, v. H. Lassen	868	Gleichrichter: Der Quecksilberdampf —, v. K. E. Müller-Lübeck. 2. Bd. (B.)	376
G.		Glimmentladung: Zur Frage der Restionen in der intermittierenden —, v. A. J. Rothe	142
Gase: Röntgenzerstreuung an Flüssigkeiten und —, v. P. Debye. (Th.-S.-Schl.)	348	Glühelctronenemission: Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung einer monoatomaren Natriumschicht auf die — eines Wolframdrahtes, v. R. Suhrmann u. F. Breyer. (Th.-S.-Schl.)	520
— Über die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von — und die Ergebnisse bei Methyl- und Äthylalkohol, v. H. A. Stuart	616	Glühkathode: Herabminderung des störenden Einflusses der Heizspannung an den Enden einer — durch eine Gegenelektrode mit überlagertem Spannungsgefälle, v. G. Mönch	823
— Einfluß eines Magnetfeldes auf das Wärmeleitvermögen von paramagnetischen —, v. H. Senftleben. (Th.-S.-Schl.)	822	Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgeg. v. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. Nr. 31. 59 (B.) 144 340	904
— Die de Broglie-Wellen in mechanistischer Vorstellung und eine erweiterte Zustandsgleichung für —, v. A. Korn. (Ph.)	955	Gold: Elektrischer Widerstand von — in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen, v. W. Meißner u. H. Scheffers. 2. Mitteilung	591
— Magnetische Beeinflussung des Wärmeleitvermögens paramagnetischer —, v. H. Senftleben. (Ph.)	961	Goldammer, R. u. H. Sack , Anomale Dispersion polarer Lösungen	574
— Ein neuer Hauptsatz für reale — und Dämpfe, v. E. J. M. Honigmann. (Auszug.) (Ph.)	1064	— — (Th.-S.-Schl.)	224
— — Berichtigung	1080	Goldkristalle: Die Veränderung des Widerstandes von — in einem Magnetfeld bei sehr tiefen Temperaturen und die Supraleitfähigkeit, v. P. Kapitza	345
Gasentladungen: Das Eingreifen der Atomphysik in die technische Anwendung der —, v. R. Seeliger. (Ph.)	1056	Goldschmidt, R. , Ferromagnetische Materialien bei schwachen Wechselfeldern. (Ph.)	713
Gasgefüllte Photozellen: Untersuchungen zur Frage der Trägheit —, v. F. Schröter u. G. Lubszynski	897	Goldstein, E.: Ansprache anlässlich des 80. Geburtstages von — 5. September 1930 — gehalten v. W. Kaufmann	1058
Gasspektren: Kontinuierliche —, v. W. Finkelburg. (Z. B.)	1	Goubau, G. , Eine Methode zur Untersuchung von Echos bei der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in der Atmosphäre	873
Gastheorie: Eine Tabelle zur kinetischen —, v. T. Edqvist	1032		333
Gay-Lussac: Ein einfaches Übungsgerät zum Nachweis des Gesetzes von — und zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der Luft, v. W. Widder	334		

	Seite
Graffunder, W. , Über den lichtelektrischen Effekt bei Trockengleichrichtern	375
Graphischer Weg: Lösung verschiedener Mischungsaufgaben auf —, v. U. Retzow. (Ph.)	1029
Gravitationsfeld: Bewegung von Licht und Materie im —, v. J. Kunz	83
Gravitationskonstanten G: Resonanzmethoden für die Bestimmung der —, v. J. Kunz	764
Grenzkontinuum: Über das — der Natriumnebensenien, v. H. Bartels. (Ph.)	1016
Grimm: Das Gesetz von — und die Ionisations-Potentiale der Moleküle von H_2O und NH_3 , v. R. Grinfeld	247
Grimsehl Lehrbuch der Physik. I. Band. 7. Aufl. (B.)	744
Grinfeld, R. , Das Gesetz von Grimm und die Ionisations-Potentiale der Moleküle von H_2O und NH_3	247
Gruyter, J. de u. A. Smits , Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs	435
Gudden, B. , Lichtelektrische Erscheinungen. (B.)	392
Guillery, P. , Über die Dispersion einiger organischer Flüssigkeiten im Ultraviolett	700
Günther, E. , Physikalisches Arbeitsbuch. II. Teil. (Oberstufe.) (B.)	391
Gurevič, M. , Über eine rationelle Klassifikation der lichtstreuenden Medien	753
Gutenberg, B. u. H. Schlechtweg , Viskosität und innere Reibung fester Körper	745
H.	
Haalck, H. , Die gravimetrischen Verfahren der angewandten Geophysik. (B.)	344
Haberl, K. , Auflösungsvermögen und Öffnungsverhältnis eines Objektives. (Ein Demonstrationsversuch.)	618
Haidingersche Polarisationsbüschel: Objektive Vorführung der —, v. E. Gehrcke. (Ph.)	957
Halbschwingung: Einführung des Begriffes „—“ bei Zeitmessern. (T.)	88
Haloerscheinungen: Die —, v. R. Meyer. (B.)	976
Handbuch der Astrophysik. Herausg. v. G. Eberhard, A. Kohlschütter, H. Ludendorff. Bd. II. 1. Hälfte, 2. Teil, I. (B.)	511
Handbuch der allgemeinen Chemie , v. Ostwald-Walden-Drucker. VI. (B.)	711
Handbuch der anorganischen Chemie: Gmelins —. Systemnummer 31. 59. (B.)	144 340
Handbuch der Experimentalphysik , v. W. Wien u. F. Harms. Bd. VIII, 1. Bd. IX, 1. Bd. XIII, 3. (B.)	338 712
Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie , v. A. Hay. Bd. IV. Bd. III. Bd. VIII. (B.)	464 870
Harms, F. u. W. Wien , Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VIII, 1. IX, 1. XIII, 3. (B.)	338 712
Harnack, A. , Angewandte Differential- und Integralrechnung. (B.)	144
Hay, A. , Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Bd. IV. III. VIII. (B.)	464 870
— Die Photographie in Wissenschaft und Praxis. (B.)	870
Hebelwaage: Über Prinzip und Messungen bei einer weitgehenden Empfindlichkeitssteigerung der —, v. G. Schmerwitz. (Th.-S.-Schl.)	823
Heffter, L. , Nichteuklidische Geometrie der Ebene und des Raumes. (B.)	1072

	Seite
Heilbrun, R. u. A. Makower , Über Strobaesthesie	623
Heisig, H. u. E. Waetzmann , Zur Messung der unteren Hörgrenze. (Th.-S.-Schl.)	351
Heiß- und Satteldampf: Der Wärmeübergang beim Kondensieren von —, v. M. Jakob u. S. Erk. (B.)	343
Heitler, W. , Der gegenwärtige Stand der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung. (Z. B.)	185
Heizspannung: Herabminderung des störenden Einflusses der — an den Enden einer Glühkathode durch eine Gegenelektrode mit überlagertem Spannungsgefälle, v. G. Mönch	904
Heliumkerne: Über das Einfangen von Elektronen durch freie — und den Effekt von Davis u. Barnes, v. W. Wessel. (Th.-S.-Schl.)	357
Helligkeitsänderungen: Fortschreitende — der Sterne, v. E. Zinner	440
Hellmann, H. u. E. Fues , Über polarisierte Elektronenwellen	465
Hermann, R. , Widerstand von Platte und Rohr bei hohen Reynoldsschen Zahlen. (Th.-S.-Schl.)	806
Herrmann, H. u. R. Jaeger , Messungen an extrem harten Röntgenstrahlen. (Ph.)	1061
Herrmann, K. , Zur röntgenographischen Struktur- forschung des Gelatinemicells. (Ph.)	1060
Hertogh, W., A. Smits u. H. Gerding , Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs	768
Herzberger, M. , Über nahfeldscharfe Abbildung. (Th.-S.-Schl.)	805
— Die Abhängigkeit der Seidelschen Bildfehler von der Objektlage. (Ph.)	1028
Hess, V. F. u. A. Reitz , Zur Kapazitätsbestimmung von Strahlungsapparaten	284
Heteropolare Verbindungen: Die Wellenmechanik und die homöo- und —, v. A. T. Williams	367
Himmelsalmanach für das Jahr 1930, v. J. Plassmann. (B.)	144
Hoag, J. B. , Electron Physics. (B.)	592
Hochfrequenzleitfähigkeit: Der Elektrolyt in wässrigen Zuckerlösungen, der Mizushima u. H. Sack. (Th.-S.-Schl.)	811
Hochfrequenzmessungen: Über die Barrettermethode, v. M. Wien. (Th.-S.-Schl.)	793
Hochspannungselektrometer: Über —, v. Th. Wulf. (Erste Mitteilung.)	315
— (2. Mitteilung.)	1030
Hochvakuum: Über den Strömungswiderstand verschiedener Apparaturteile bei der Herstellung des —, v. W. Klose	503
Hodalewitsch, G., M. Orlowa u. N. Ljamin , Über die Schwankungen der Ionisation der Bodengase in Sibirien im Laufe des Jahres	585
Hoffmann, G. u. W. S. Pforte , Zur Struktur der Ultrastrahlung. (Th.-S.-Schl.)	347
— Über eine vereinfachte Form des Duanten- elektrometers (mit Demonstration). (Th.-S.-Schl.)	822
Hoffmann, K. , Messung von zeitlich veränderlichen Spannungsvorgängen mit Hilfe des Kerreffekts	841
Hoheisel, G. , Partielle Differentialgleichungen. (B.)	144
Höhenstrahlung: Untersuchung über die Beziehung der — zu erdmagnetischen Störungen, v. W. M. H. Schulze. (Ph.)	1022
Hollmann, H. E. , Ein Gegentaktozillator für Elektronenschwingungen	56
Homologe Reihen: Über den Verlauf der elektrischen Momente in —, v. H. A. Stuart	80

	Seite		Seite
Kathodenstrahl-Interferenzapparat: Ein — für Demonstration und Strukturuntersuchungen, v. F. Kirchner	772	Komplexe Amplituden: Behandlung von Schwingungsaufgaben mit — und mit Vektoren, v. H. G. Möller. (B.)	808
Kathodenstrahlreflexion: Über die Beeinflussung der — an <i>Al</i> und <i>Pt</i> durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht und die dabei auftretenden positiven und negativen Zusatzströme, v. W. Kohl. (Th.-S.-Schl.)	822	Komplexität: Untersuchung über die — des Stickstoffs, v. A. Smits u. J. de Gruyter	435
Kaufmann, W., Ansprache anlässlich des 80. Geburtstages von Eugen Goldstein — 5. September 1930 —	873	Kondensieren: Der Wärmeübergang beim — von Heiß- und Sattdampf, v. M. Jakob u. S. Erk. (B.)	343
Keefer, H., Ein Vorlesungsversuch mit flüssigem Sauerstoff	742	König, E., Praktische Infinitesimalrechnung, v. F. F. P. Bisacre. (B.)	975
Kellogg, O. D., Foundations of Potential Theory. (B.)	743	Koenigsberger, I., Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Erde durch Induktion	487
Kenyon, J., Beziehung zwischen Drehvermögen der Glieder homologer Reihen. (F. S.)	686	Konstanten: Bestimmung der —, insbesondere der Kapazität von Strahlungsapparaten, v. W. Kolhörster	280
Keplergedächtnisfeier in Regensburg im September 1930. (T.)	560	Kontinente: Ein Experiment, das die Kräfte demonstriert, welche die Verschiebung der — verursachen können, v. U. Ph. Lely	738
Kerreffekt: Spannungsmessung bei schnellen elektromagnetischen Schwingungen mit Hilfe des elektrooptischen —, v. L. Pungs u. H. Vogler	485	Kontinentverschiebungen: Zur Mechanik der —, v. P. Stephan	385
— Messung von zeitlich veränderlichen Spannungsvorgängen mit Hilfe des —, v. K. Hoffmann	841	Kontinuierliche Gasspektren, v. W. Finkelnburg. (Z. B.)	1
Kerrkonstanten: Über die Temperaturabhängigkeit der — von Gasen und die Ergebnisse bei Methyl- und Äthylalkohol, v. H. A. Stuart	616	Konvergente Kanäle: Untersuchungen über die Strömungen des Wassers in — und divergenten Kanälen, v. J. Nikuradse. (B.)	558
Keys, D. A. u. A. S. Eve, Applied Geophysics. (B.)	64	Kopplungsschwingungen: Über —. Mechanisches Modell und physikalische Theorie, v. W. Stockmann	939
Kikuchi, S., Beugung der Materiestrahlen. (Z. B.)	777	Korn, A., Die de Broglie-Wellen in mechanistischer Vorstellung und eine erweiterte Zustandsgleichung für Gase. (Ph.)	955
Kinetische Gastheorie: Eine Tabelle zur —, v. T. Edqvist	1032	— Elektrisches Fernsehen. (B.)	975
Kirchner, F., Ein Kathodenstrahl-Interferenzapparat für Demonstration und Strukturuntersuchungen	772	Körner, F., Lehrbuch der Physik. II. Teil. 5. Aufl. (B.)	807
— Einige neue Versuche über Elektronenbeugung. (Ph.)	1025	Korngröße und Strahlungseigenschaften nichtmetallischer Körper, v. F. Skaupy u. G. Liebmann	373
— Die spezifische Ladung des Elektrons	1073	Kortüm, G., Die Dispersion der optischen Drehung amorpher Systeme. (Z. B.)	641
Kirsch, G., Zur Kritik der geologischen Zeitmessung. (Ph.)	1017	— — Berichtigung	872
Klein: Prüfung der Streuungsformel von — und Nishina an kurzwelliger γ -Strahlung, v. L. Meitner u. H. H. Hupfeld. (Ph.)	947	Kosmische Physik: Probleme der —. Bd. XI und XII. (B.)	339
Klose, W., Über den Strömungswiderstand verschiedener Apparaturteile bei der Herstellung des Hochvakuums	503	Kosmische Strahlung: Bemerkungen zur Geschichte der —, v. R. A. Millikan	241
Koagulation: Über Beständigkeit und — von Nebel und Wolken, v. A. Wigand u. E. Frankenberger	204	Kosmische Ultrastrahlung: Die Übergangseffekte der — bei Variation des Absorptionsmediums, v. E. Steinke. (Ph.)	1019
— Über die — von Wolken und Nebel, v. E. Frankenberger	835	Kraft: Über die Änderung der elektromotorischen — des Zinks unter der Einwirkung des Lichtes, v. A. Schükarew u. L. Wereschthagin	590
Kobalt: Die Legierungen des ternären Systems Eisen-Nickel—, v. H. Kühlewein. (Z. B.)	626	Kraftwirkung: Eine neue — des Lichtes auf die Materie, v. V. Pospíšil	65
Kohl, W., Über die Beeinflussung der Kathodenstrahlreflexion an <i>Al</i> und <i>Pt</i> durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht und die dabei auftretenden positiven und negativen Zusatzströme. (Th.-S.-Schl.)	822	— — Bemerkungen v. A. Deubner	909
Kohlenstoff: Messungen von Atomtrümmern aus Aluminium, Beryllium, Eisen und — nach der Rückwärtsmethode, v. H. Pose. (Th.-S.-Schl.)	360	Kristalle: Über den Atomabstand in — tetraedrischer Struktur, v. K. F. Niessen	610
Kohlrausch, K. W. F. u. A. Dadiou, Der Raman-effekt in binären Gemischen	514	— Die Polarisation der Ramanstrahlung in —, v. C. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold. (Th.-S.-Schl.)	801
Kolhörster, W., Bestimmung der Konstanten, insbesondere der Kapazität von Strahlungsapparaten	280	— Untersuchungen an Linienspektren von —, v. K. Schnetzler. (Th.-S.-Schl.)	802
Kollath, R., Übersicht über den Stand der Wirkungsquerschnitt-Forschung. (Z. B.)	985	Kristalline Flüssigkeiten: Über optisch leere, — und über die verschiedenen Arten der —, v. D. Vorländer	428
Kolthoff, J. M., Die Maßanalyse. II. (B.)	144	Kristallisationsbedingungen: Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit und Streckgrenze des Steinsalzkrystalles von den —, v. A. Smekal. (Nach Versuchen v. F. Blank.)	229
		Kritischer Punkt: Über die Lichtzerstreuung beim —, v. G. Placzek	1052
		Kröncke, H., Sichtbarmachung kurzer Schallwellen	980

	Seite		Seite
Krudy, E. v. , Das Spiegelteleskop in der Astro- nomie. 2. Aufl. (B.)	512	Leitvermögen: Feldstärkenabhängigkeit von Ge- genspannungen und wahrem — in Ionen- kristallen, v. A. Smekal. (Nach Versuchen v. O. Beran u. F. Quittner.) (Th.-S.-Schl.)	809
Krüger, K. u. H. Plendl , Untersuchungen über Schwunderscheinungen bei kurzen Wellen. (Ph.)	1057	Lely, U. Ph. , Ein Experiment, das die Kräfte de- monstriert, welche die Verschiebung der Kontinente verursachen können	738
Kucharski, W. , Schwingungen von Membranen in einer pulsierenden Flüssigkeit. Ein Beitrag zur Resonanztheorie des Hörens	264	Leuchterscheinungen am Karborunddetektor, v. B. Claus. (Th.-S.-Schl.)	360
Kühlewein, H. , Die Legierungen des ternären Sy- stems Eisen-Nickel-Kobalt. (Z. B.)	626	Levi-Civita, T. e U. Amaldi , Lezioni di Meccanica Razionale. Vol. I. 2. Aufl. (B.)	975
Kuhn, W. , Die physikalische Deutung des opti- schen Drehvermögens. (F. S.)	674	Lewitsky, M. , Die Wirkung der langwelligen Strah- lung des Funkens auf die photographische Schicht	769
Kulp, M. , Analyse der ultravioletten Salzsäure- banden. (Ph.)	959	— — Berichtigung	1080
Kunz, J. , Bewegung von Licht und Materie im Gravitationsfeld	83	Lewy, E. , Über akustische Siebketten. (Th.-S.- Schl.)	358
— Resonanzmethoden für die Bestimmung der Gravitationskonstanten G	764	Licht: Eine neue Kraftwirkung des — auf die Materie, v. V. Pospíšil	65
Kupfer: Über die Spektren der Szintillationen an $ZnSCu$, v. W. Kutzner	501	— — Bemerkungen v. A. Deubner	909
— Über den Entstehungsort der Photoelektronen in — -Kupferoxydul-Photozellen, v. W. Schottky	913	— Bewegung von — und Materie im Gravitations- feld, v. J. Kunz	83
— — Auszug. (Ph.)	970	— Zur Erklärung der neuen ponderomotorischen Wirkung des —, v. V. Pospíšil	447
Kupferoxydul: Über den Entstehungsort der Pho- toelektronen in Kupfer-Photozellen, v. W. Schottky	913	— — Bemerkungen v. A. Deubner	909
— — Auszug. (Ph.)	970	— Über die Änderung der elektromotorischen Kraft des Zinks unter der Einwirkung des —, v. A. Schükarew u. L. Wereschthagin	590
Kurzwellige γ-Strahlung: Prüfung der Streuungs- formel von Klein und Nishina an —, v. L. Meitner u. H. H. Hupfeld. (Ph.)	947	Lichtbogen: Der Werdegang des elektrischen —, v. B. Duschnitz	232
Kutzner, W. , Über die Spektren der Szintilla- tionen an $ZnSCu$	501	— Studien über den Mechanismus des —, v. R. Seeliger u. H. Wulfhekel. III	691
L.		Lichtelektrischer Effekt: Die Erhöhung des — des Kaliums durch Wasserstoff, v. R. Fleischer u. H. Teichmann. (Th.-S.-Schl.)	351
Ladd-Franklin, Chr. , Colour and Colour Theories. (B.)	776	— Über einen neuen — an Alkalizellen, v. E. Marx u. A. E. H. Meyer. (Th.-S.-Schl.)	352
Lanczos, C. , Diracs wellenmechanische Theorie des Elektrons und ihre feldtheoretische Aus- gestaltung	120	— Über den — bei Trockengleichrichtern, v. W. Graffunder	375
Lange, B. , Über eine neue Art von Photozellen. (Vorläufige Mitteilung.)	139	Lichtelektrische Elektronen: Eine einfache und exakte Methode zur Messung der Geschwindig- keitsverteilung —, v. R. Suhrmann u. H. Theissing. (Th.-S.-Schl.)	352
— 2. Mitteilung. (Ph.)	964	Lichtelektrische Empfindlichkeit: Über den Ein- fluß von Stickoxyd auf die — des Kaliums, v. R. Fleischer u. H. Teichmann. (Th.- S.-Schl.)	351
Längenmessungen: Grundlagen und Geräte tech- nischer —, v. G. Berndt. (B.)	711	Lichtelektrische Erscheinungen , v. B. Gudden. (B.)	392
Längsstreuung: Über einen Volumlichteffekt (—) der Lichtstrahlen beim Durchgang durch ver- schiedene Medien, v. J. Plotnikow u. L. Šplait	369	Lichterzeugung: Technische Verfahren im Lichte der neuzeitlichen Atomvorstellung, Atom- physik und —, v. M. Pirani. (Ph.)	1078
Langwellige Strahlung: Die Wirkung der — des Funkens auf die photographische Schicht, v. M. Lewitsky	769	Lichtquantenmodell: Ein rotierendes —, v. H. Bauer. (Ph.)	882
— — Berichtigung	1080	Lichtstrahlen: Über einen Volumlichteffekt (Längsstreuung) der — beim Durchgang durch verschiedene Medien, v. J. Plotnikow u. L. Šplait	369
Lassen, H. , Frequenzabhängigkeit der Funken- spannung in Luft.	868	Lichtstreuende Medien: Über eine rationale Klas- sifikation der —, v. M. Gurevič	753
Lau, E. u. E. Gehrcke , Multiplex-Interferenz- spektroskop. (Ph.)	973	Lichtwirkungen: Eine neue Gruppe von —, v. F. Weigert. (Th.-S.-Schl.)	806
Legierungen: Die — des ternären Systems Eisen-Nickel-Kobalt, v. H. Kühlewein. (Z. B.)	626	Lichtzerstreuung: Über die — beim kritischen Punkt, v. G. Placzek	1052
Leitfähigkeit: Dispersion der elektrolytischen —, v. B. Brendel u. H. Sack. II. (Th.-S.-Schl.)	345	Liebmann, G. u. F. Skaupy , Korngröße und Strahlungseigenschaften nichtmetallischer Körper	373
— —, v. B. Brendel. (Th.-S.-Schl.)	822	Lilienfeld-Röntgenröhre: Neue Untersuchungen über die blaugraue Brennfleckstrahlung der —, v. F. Rother u. W. M. Cohn	687
— Zur Messung der elektrischen — der Erde durch Induktion, v. I. Koenigsberger	487	Linck, G. , Ernst Abbe. (B.)	1072
— Die Änderungen der elektrischen — ferroma- agnetischer Stoffe in longitudinalen Magnet- feldern, v. O. Stierstadt	561		
— — Berichtigung	640		
Leitung: Über die elektrische — in Silizium, v. A. Schulze. (Ph.)	1062		

	Seite		Seite
Linienpektren: Untersuchungen an — von Kristallen, v. K. Schnetzler. (Th.-S.-Schl.)	802	M.	
Ljabin, N., M. Orłowa u. G. Hodalewitsch, Über die Schwankungen der Ionisation der Bodengase in Sibirien im Laufe des Jahres	585	Magnetfeld: Die Veränderung des Widerstandes von Goldkristallen in einem — bei sehr tiefen Temperaturen und die Supraleitfähigkeit, v. P. Kapitza	713
Loedel-Palumbo, E., Über die „quantifizierte Rotation der Atome“	926	— Einfluß eines — auf das Wärmeleitvermögen von paramagnetischen Gasen, v. H. Senftleben. (Th.-S.-Schl.)	822
Longitudinale Elektro- und Magnetophotophorese: Die — und transversale Elektro- und Magnetophotophorese, v. F. Ehrenhaft	478	Magnetfelder: Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit ferromagnetischer Stoffe in longitudinalen —, v. O. Stierstadt	561
Longitudinale Magnetfelder: Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit ferromagnetischer Stoffe in —, v. O. Stierstadt	561	— — Berichtigung	640
— — Berichtigung	640	Magnetische Beeinflussung des Wärmeleitvermögens paramagnetischer Gase, v. H. Senftleben. (Ph.)	961
Lorenz, H., Bemerkungen zum Aufsatz: „Der Energieumsatz divergenter Düsen“ v. —, in der Physik. Zeitschr. 30, 77, 1929, v. R. Siegmund	774	Magnetische Felder: Elektrischer Widerstand von Gold in — bei tiefen Temperaturen, v. W. Meißner u. H. Scheffers. 2. Mitteilung	574
— — Erweiterung	775	Magnetophotophorese: Die longitudinale und transversale Elektro- und —, v. F. Ehrenhaft	478
Lösungen: Zwei Bemerkungen zur Theorie der Zähigkeit von — starker Elektrolyte, v. B. N. Finkelstein	165	Mahanti, P. C., Über das Dipolmoment homologer Reihen	546
— Anomale Dispersion polarer —, v. R. Goldammer u. H. Sack	224	Mahler, G., Physikalische Aufgabensammlung. 4. verb. Aufl. (B.)	807
— — (Th.-S.-Schl.)	345	Makower, A. u. R. Heilbrun, Über Strobaesthesie	623
— Die Existenz razemischer Verbindungen in — und die Anwendung des Zirkulardichroismus zur Herstellung aktiver Verbindungen, v. A. Cotton. (F. S.)	680	Malleman, R. de, Molekulare Theorien und optische Aktivität. (F. S.)	672
— Über den Ramaneffekt an — schwach ionisierter Salze, v. L. A. Woodward	792	Mallett, E., Telegraphy and Telephony, including Wireless. (B.)	1040
Lo Surdo-Methode: Feldverteilung und Fehlerquellen im Starkeffekt nach der —, v. W. Steubing. (Th.-S.-Schl.)	350	Maracineanu, St., Bemerkungen zu Böhounek: Ein Beitrag zu den Versuchen über die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalls	1032
Löwe, F., Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente. (B.)	392	— — Erwiderung auf die Bemerkungen, v. F. Böhounek	1036
Lowry, Th. M. u. G. Owen, Bemerkungen zur Berechnung der Dispersionsgleichung. (F. S.) . .	679	— — Bemerkungen zur Erwiderung, v. St. Maracineanu	1038
Löwy, H., Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter Schwingungen	763	Margenau, H., Über die Veränderlichkeit der Anzahl freier Metallelektronen mit der Temperatur	540
Loyarte, R. G., Über das Vorkommen des Additions- und Subtraktions-Potentials I, 4 Volt im Quecksilberatom. (Kritische Darlegung.) Die quantifizierte Rotation des Atoms	929	Marx, E. u. A. E. H. Meyer, Über einen neuen lichtelektrischen Effekt an Alkalizellen. (Th.-S.-Schl.)	352
Lubszynski, G. u. F. Schröter, Untersuchungen zur Frage der Trägheit gasgefüllter Photozellen	897	Maßanalyse: Die —, v. J. M. Kolthoff. II. (B.)	144
Lucas, H., Zur quantitativen Spektralanalyse der Alkalien. (Th.-S.-Schl.)	803	Materie: Eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die —, v. V. Pospíšil	65
— — Berichtigung	1040	— — Bemerkungen v. A. Deubner	909
Lucas, R., Über die Ursache der Änderung des Drehvermögens eines aktiven Körpers. (F. S.)	683	— Bewegung von Licht und — im Gravitationsfeld, v. J. Kunz	83
Ludloff, H., Über die Entropie fester Körper bei sehr tiefen Temperaturen. (Th.-S.-Schl.) . .	362	Materiestrahlen: Beugung der —, v. S. Kikuchi. (Z. B.)	777
Luft: Ein einfaches Übungsgerät zum Nachweis des Gesetzes von Gay-Lussac und zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der —, v. W. Widder	334	Mathematik: Höhere — für Mathematiker, Physiker und Ingenieure, v. R. Rothe. Teil I. 3. Aufl. (B.)	640
— Frequenzabhängigkeit der Funkenspannung in —, v. H. Lassen. (Vorläufige Mitteilung.)	868	Matossi, F., C. Schaefer u. H. Aderhold, Die Polarisation der Ramanstrahlung in Kristallen. (Th.-S.-Schl.)	801
Luftdruckwelle: Die dreijährige —, v. O. v. Schubert. (B.)	343	Matschoss, C., Das Deutsche Museum. 2. Aufl. (B.)	1072
Luftwellen: Geschwindigkeitsmessungen in stehenden —, v. H. Müller. (Th.-S.-Schl.)	350	Mayer, W. u. A. Duschek, Lehrbuch der Differentialgeometrie. Bd. I. (B.)	912
Lundegårdh, H., Die quantitative Spektralanalyse der Elemente und ihre Anwendung auf biologische, agrökulturchemische und mineralogische Aufgaben. (B.)	344	Mechanik: — der nichtstarrten Körper, v. Th. Pöschl. (B.)	143
		— Lezioni di Meccanica Razionale, v. T. Levi-Civita e U. Amaldi. Vol. I. 2. Aufl. (B.)	975
		Mechanisches Modell: Über Kopplungsschwingungen. — und physikalische Theorie, v. W. Stockmann	939
		Mechanische Schwingungen: Messung —, v. H. Steuding. (B.)	591

Seite	Seite
Meißner: Die Veränderung des Widerstandes von Goldkristallen in einem Magnetfeld bei sehr tiefen Temperaturen und die Supraleitfähigkeit, v. P. Kapitza. (Krit. Bemerkgn. zu den neuesten Arbeiten von — und Scheffers.)	Moleküle: Die wellenmechanische Behandlung der optischen Aktivität und der optisch aktiven —, v. G. Temple. (F. S.)
713	671
Meißner, W. u. H. Scheffers, Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen. 2. Mitteilung	— Das Prinzip der freien Drehbarkeit von optisch-aktiven —, v. K. L. Wolf. (F. S.)
574	676
Meitner, L. u. H. H. Hupfeld, Prüfung der Streuungsformel von Klein und Nishina an kurzwelliger γ -Strahlung. (Ph.)	— Elektrische Momente einiger —, v. H. Müller u. H. Sack. (Th.-S.-Schl.)
947	815
Membrane: Schwingungen von — in einer pulsierenden Flüssigkeit. Ein Beitrag zur Resonanztheorie des Hörens, v. W. Kucharski	— Rotationsstruktur leichter —, v. W. Weizel. (Ph.)
264	880
Menke, H. u. P. Debye, Bestimmung der inneren Struktur von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen. (Th.-S.-Schl.)	— Über das Auftreten von doppelt positiv geladenen — im Kanalstrahl, v. R. Conrad. (Ph.)
797	888
Metallelektronen: Über die Veränderlichkeit der Anzahl freier — mit der Temperatur, v. H. Margenau	Molekulare Dissymmetrie, v. W. H. Mills. (F. S.)
540	684
Metallkristalle: Thomseffekt in —, v. H. Verleger	Molekulare Theorien und optische Aktivität, v. R. de Malleman. (F. S.)
590	672
Metallkunde: Deutsche Gesellschaft für — 13. Hauptversammlung am 8. bis 10. November 1930 im Ingenieurhaus Berlin. (T.)	Molekularer Wasserstoff: Zur Frage der Dreierstoffe bei der Bildung von — aus den Atomen, v. H. Senftleben u. O. Riechmeier. (Th.-S.-Schl.)
984	822
Meteorologie, v. R. Defant. 5., umgearb. Aufl. (B.)	Molekularmagnetismus: Molecular magnetism, v. W. Peddie. (B.)
343	710
Methylalkohol: Über die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von Gasen und die Ergebnisse bei — und Äthylalkohol, v. H. A. Stuart	Molekularstrahlen: Beugungserscheinungen an —, v. O. Stern. (Ph.)
616	953
Meyer, A. E. H. u. E. Marx, Über einen neuen lichtelektrischen Effekt an Alkalizellen. (Th.-S.-Schl.)	Molekularstruktur: Infrared Analysis of Molecular Structure, v. F. I. G. Rawlins u. A. M. Taylor. (B.)
352	391
Meyer, E. H. L., Über den Ramaneffekt bei Wasser II	Molekülstruktur: Elektronenbeugung und —, v. R. Wierl. (Ph.)
510	1028
— Über die Ramanbanden des Wassers	Möller, H. G., Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen. 3., vollst. umgearb. Aufl. (B.)
699	808
— u. I. Port, Über den Ramaneffekt bei Wasser I	— Behandlung von Schwingungsaufgaben mit komplexen Amplituden und mit Vektoren. (B.)
509	808
Meyer, R., Die Haloerscheinungen. (B.)	Mönch, G., Herabminderung des störenden Einflusses der Heizspannung an den Enden einer Glühkathode durch eine Gegenelektrode mit überlagertem Spannungsgefälle
976	901
Michelson-Phänomen: Über eine neue Deutung des —, v. R. Orthner	Monoatomare Natriumschicht: Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung einer — auf die Glühelctronenemission eines Wolframdrahtes, v. R. Suhrmann u. F. Breyer. (Th.-S.-Schl.)
383	823
Michelson-Versuch: Die Jenaer Wiederholung des —, v. G. Joos. (Th.-S.-Schl.)	Müller, E. C., Vereinfachte physikalische Schülerübungen im Lehrzimmer. (B.)
801	975
— — (Ph.)	Müller, H., Geschwindigkeitsmessungen in stehenden Luftwellen. (Th.-S.-Schl.)
958	350
Millikan, R. A., Bemerkungen zur Geschichte der kosmischen Strahlung	— u. H. Sack, Elektrische Momente einiger Moleküle. (Th.-S.-Schl.)
241	815
Mills, W. H., Molekulare Dissymmetrie. (F. S.)	Müller-Lübeck, K. E., Der Quecksilberdampfgleichrichter. 2. Bd. (B.)
684	142
Mischungen: Über den allgemeinen Charakter und die Gestalt der Formel für die Dielektrizitätskonstante unhomogener —, v. A. Piekara	Müller-Pouille's Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. 1. Bd., herausgeg. v. E. Waetzmann. (B.)
579	342
Mischungsaufgaben: Lösung verschiedener — auf graphischem Wege, v. U. Retzow. (Ph.)	Multiplex-Interferenzspektroskop, v. E. Gehrcke u. E. Lau. (Ph.)
1029	973
Mizushima, S. u. H. Sack, Hochfrequenzleitfähigkeit starker Elektrolyte in wässrigen Zuckerlösungen. (Th.-S.-Schl.)	Museum: Das Deutsche —, v. C. Matschoss. 2. Aufl. (B.)
811	1072
Molekeln: Polare —, v. P. Debye. (B.)	
64	
Molekelspektren: Methoden der Deutung und Vorhersage von —, v. F. Hund. (Ph.)	
876	
Molekül: Bestimmung des elektrischen Momentes eines — aus dem Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstanten, v. R. Sänger	
306	
— Über interferometrische Messungen des Tetrabromkohlenstoff—, v. E. Rumpf	
791	
Moleküle: Röntgeninterferenzen an isomeren —, v. P. Debye. (Nach Versuchen mit L. Bewilogua u. F. Ehrhardt.)	
142	
— Über die Dipolmomente einiger organischer —, v. K. L. Wolf	
227	
— Das Gesetz von Grimm und die Ionisationspotentiale der — von H_2O und NH_3 , v. R. Grinfeld	
247	

N.

Nacken, M. J., Die Schwärzung photographischer Platten durch Elektronenstrahlen	296
Nadelstrahlung: Zur -- und Brownischer Be- wegung, v. V. Pospíšil	78
— — Bemerkungen v. A. Deubner	909
Nähring, E., Die Dispersion der Röntgenstrahlen. (Z. B.)	401
— Die Totalreflexion der Röntgenstrahlen. (Th.-S.-Schl.)	799
Natriumnebenserien: Über das Grenzkontinuum der —, v. H. Bartels. (Ph.)	1016

	Seite		Seite
Natriumschicht: Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung einer monoatomaren — auf die Glühelktronenemission eines Wolframdrahtes, v. R. Suhrmann u. F. Breyer. (Th.-S.-Schl.)	823	Optisches Drehungsvermögen und chemische Konstitution, v. M. Betti. (F. S.)	679
Nebel: Über Beständigkeit und Koagulation von — und Wolken, v. A. Wigand u. E. Frankenberger	204	Optische Superposition, v. J. Read. (F. S.)	686
— Über die Koagulation von Wolken und —, v. E. Frankenberger	835	Organische Flüssigkeiten: Über die Dispersion einiger — im Ultraviolett, v. P. Guillery	700
Nernstscher Wärmesatz: Zur Kenntnis des —, v. A. Eucken. (Th.-S.-Schl.)	361	Organische Moleküle: Über die Dipolmomente einiger —, v. K. L. Wolf	227
Neusser, E., Bemerkungen zur Van-der-Waalschen Gleichung	1041	Orlowa, M., G. Hodalewitsch u. N. Ljamins, Über die Schwankungen der Ionisation der Bodengase in Sibirien im Laufe des Jahres	585
Nichteuklidische Geometrie der Ebene und des Raumes, v. L. Heffter. (B.)	1072	Orthner, R., Über eine neue Deutung des Michelson-Phänomens	383
Nichtmetallische Körper: Korngröße und Strahlungseigenschaften —, v. F. Skaupy u. G. Liebmann	373	Ostwald-Walden-Drucker, Handbuch der allgemeinen Chemie VI. (B.)	711
Nichtstarre Körper: Mechanik der —, v. Th. Pöschl. (Sonderdruck aus: Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, I, 2.) (B.)	143	Oszillator: Ein Gegenteil — für Elektronenschwingungen, v. H. E. Hollmann	56
Nickel: Die Legierungen des ternären Systems Eisen—Kobalt, v. H. Kühlewein. (Z. B.)	626	Owen, G., Einfluß der Konzentration auf die Konstanten der Rotationsdispersionsgleichung des Kampfers in Äthylalkohol. (F. S.)	684
Nickeldraht: Widerstandsveränderungen bei längsgespanntem —, v. R. S. Bedi	180	— u. Th. M. Lowry, Bemerkungen zur Berechnung der Dispersionsgleichung. (F. S.)	679
Niemeyer, K., Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter elektrischer Schwingungen	764		
Niessen, K. F., Über den Atomabstand in Kristallen tetraedrischer Struktur	610	P.	
Nikuradse, J., Untersuchungen über die Strömungen des Wassers in konvergenten und divergenten Kanälen. (B.)	558	Paramagnetische Gase: Einfluß eines Magnetfeldes auf das Wärmeleitvermögen von —, v. H. Senftleben. (Th.-S.-Schl.)	822
Nishina: Prüfung der Streuungsformel von Klein und — an kurzwelliger γ -Strahlung, v. L. Meitner u. H. H. Hupfeld. (Ph.)	947	— Magnetische Beeinflussung des Wärmeleitvermögens —, v. H. Senftleben. (Ph.)	961
		Patina: Die — auf Quarzen als Zeitmesser, v. E. Gehrcke. (Ph.)	970
O.		Peddie, W., Molecular magnetism. (B.)	710
Oberfläche: Die Zustandsgleichung der —, v. N. Barbulescu	48	Pese, H. u. C. Schaefer, Zur Definition der Sättigung	720
Objektiv: Auflösungsvermögen und Öffnungsverhältnis eines —, v. K. Haberl	618	Pforte, W. S. u. G. Hoffmann, Zur Struktur der Ultrastrahlung. (Th.-S.-Schl.)	347
Ohr: Die Schallaufnahme durch das äußere —, v. J. Tröger	26	— Über eine vereinfachte Form des Duanten-elektrometers (mit Demonstration). (Th.-S.-Schl.)	822
Ollendorff, F. u. K. Pohlhausen, Elektrische Ausgleichsvorgänge und Operatorenrechnung, v. J. R. Carson. Deutsch v. —. (B.)	340	Phasen: Innere Gleichgewichte in den festen —, v. A. Smits. I	376
Operatorenrechnung: Elektrische Ausgleichsvorgänge und —, v. J. R. Carson. (B.)	340	Philosophische Methode: Über eine exakte —, welche auch für die Physik relevant ist, v. H. Dingler	555
Optisch-aktive Moleküle: Das Prinzip der freien Drehbarkeit von —, v. K. L. Wolf. (F. S.)	676	Photoelektronen: Über den Entstehungsort der — in Kupfer-Kupferoxydul-Photozellen, v. W. Schottky	913
Optisch leere, kristalline Flüssigkeiten: Über — und über die verschiedenen Arten der kristallinen Flüssigkeiten, v. D. Vorländer	428	— — Auszug. (Ph.)	970
Optische Aktivität: Die wellenmechanische Behandlung der — und der optisch aktiven Moleküle, v. G. Temple. (F. S.)	671	Photographie: Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten —, v. A. Hay. Bd. IV. III. VIII. (B.)	464 870
— Molekulare Theorien und —, v. R. de Malleman. (F. S.)	672	— Geschichte der —, v. E. Stenger. (B.)	512
Optische Drehung: Die Dispersion der — amorpher Systeme, v. G. Kortüm. (Z. B.)	641	— Die — in Wissenschaft und Praxis, v. A. Hay. (B.)	870
— — Berichtigung	872	— VIII. Internationaler Kongreß für — in Dresden v. 3.—8. August 1931. (T.)	912
Optisches Drehvermögen: Die physikalische Deutung des —, v. W. Kuhn. (F. S.)	674	Photographische Platten: Die Schwärzung — durch Elektronenstrahlen, v. M. J. Nacken	296
— Die Einwirkung polarer Substituenden auf das — organischer Verbindungen, v. H. G. Rule. (F. S.)	677	Photographische Schicht: Die Wirkung der langwelligen Strahlung des Funkens auf die —, v. M. Lewitsky	769
— Methode zur Messung des — im Ultraviolett, v. R. Descamps. (F. S.)	679	— — Berichtigung	1080
— Salzeffekt und —, v. E. Darmois. (F. S.)	681	Photozellen: Über eine neue Art von —, v. B. Lange. (Vorläufige Mitteilung.)	139
		— — 2. Mitteilung. (Ph.)	964
		— Untersuchungen zur Frage der Trägheit gasgefüllter —, v. F. Schröter u. G. Lubszynski	897
		— Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer-Kupferoxydul —, v. W. Schottky	913
		— — Auszug. (Ph.)	970

	Seite		Seite
Physik: Müller-Pouillet's Lehrbuch der —		Polarimetrie: Traité de Polarimétrie, v. G. Bru-	
11. Aufl. I. Bd. (B.)	143	hat. (B.)	743
— Einführung in die theoretische —, v. C. Schae-		Polarisation: Die — der Ramanstrahlung in	
fer. I. Bd. II. Bd. (B.)	240	Kristallen, v. C. Schaefer, F. Matossi u.	
— v. W. H. Westphal. (B.)	341	H. Aderhold. (Th.-S.-Schl.)	801
— Über eine exakte philosophische Methode,		— Die — zweier Wasserstoffatome im Grund-	
welche auch für die — relevant ist, v. H.		zustand, v. G. Podolanski. (Th.-S.-Schl.)	803
Dingler	555	Polarisationsbüschel: Objektive Vorführung der	
— Das Weltbild der neuen —, v. M. Planck.		Haidingerschen —, v. E. Gehrcke. (Ph.)	957
2. Aufl. (B.)	558	Polarisierte Elektronenwellen: Über —, v.	
— Lehrbuch der —, v. Th. Wulff. 2., verb. u.		E. Fues u. H. Hellmann	465
verm. Aufl. (B.)	744	Polarlichttheorie: Experimente zu Störmers —,	
— Grimsehl's Lehrbuch der —. I. Bd. (B.)	744	v. E. Brüche. (Ph.)	1011
— Lehrbuch der —, v. K. Rosenberg. Aus-		— Demonstrationsversuche zu Störmers —, v.	
gabe I. (B.)	807	E. Brüche u. W. Ende. (Ph.)	1015
— Lehrbuch der —, v. F. Körner. II. Teil. (B.)	807	Polonium- α -Strahlen: Über Richtungsverteilung	
— der Arbeitsschule, v. L. Watrinet u. J. Eich.		der von — aus Aluminium ausgelösten	
2. Aufl. (B.)	807	H-Teilchen, v. H. Pose. (Ph.)	943
Physikalisches Arbeitsbuch, v. E. Günther.		Ponderomotorische Wirkung: Zur Erklärung der	
II. Teil (Oberstufe). (B.)	391	neuen — des Lichtes, v. V. Pospíšil	447
Physikalische Aufgabensammlung, v. G. Mahler.		— — Bemerkungen v. A. Deubner	909
4. verb. Aufl. (B.)	807	Port, I. u. E. H. L. Meyer, Über den Ramaneffekt	
Physikalische Schülerübungen: Vereinfachte —		bei Wasser I	509
im Lehrzimmer, v. E. C. Müller. (B.)	975	Pöschl, Th., Mechanik der nichtstarren Körper.	
Physikalische Theorie: Über Kopplungsschwin-		(B.)	143
gungen. Mechanisches Modell und —, v.		Pose, H., Messungen von Atomtrümmern aus Alu-	
W. Stockmann	939	minium, Beryllium, Eisen und Kohlenstoff	
Piatti, L., Vorrichtung zum Schutze der Queck-		nach der Rückwärtsmethode. (Th.-S.-Schl.)	360
silber-Dampflampen mit Wasserstromkühlung	182	— Über Richtungsverteilung der von Polonium-	
Piekara, A., Über den allgemeinen Charakter und		α -Strahlen aus Aluminium ausgelösten H-	
die Gestalt der Formel für die Dielektrizitäts-		Teilchen. (Ph.)	943
konstante unhomogener Mischungen	579	Pospíšil, V., Eine neue Kraftwirkung des Lichtes	
Pirani, M., Technische Verfahren im Lichte der		auf die Materie	65
neuezeitlichen Atomvorstellung, Atomphysik		— — Bemerkungen v. A. Deubner	909
und Lichterzeugung. (Ph.)	1078	— Zur Nadelstrahlung und Brownscher Bewe-	
Placzek, G., Über die Lichtstreuung beim kri-		gung	78
tischen Punkt.	1052	— — Bemerkungen v. A. Deubner	909
Planck, M., Das Weltbild der neuen Physik.		— Zur Erklärung der neuen ponderomotorischen	
2. Aufl. (B.)	558	Wirkung des Lichtes	447
Plassmann, J., Himmelsalmanach für das Jahr		— — Bemerkungen v. A. Deubner	909
1930. (B.)	144	Potentiale: Das Gesetz von Grimm und die Ioni-	
Platin: Über die Beeinflussung der Kathoden-		sations— der Moleküle von H_2O und NH_3 ,	
strahlreflexion an Al und Pt durch Bestrah-		v. R. Grinfeld	247
lung mit ultravioletttem Licht und die dabei		Potentialtheorie: Foundations of Potential	
auftretenden positiven und negativen Zusatz-		Theory, v. O. D. Kellogg. (B.)	743
ströme, v. W. Kohl. (Th.-S.-Schl.)	822	Prandtl, L. u. A. Betz, Vier Abhandlungen zur	
Platin-Thermoelemente: Über die Messung		Hydrodynamik und Aerodynamik. (B.)	871
schwacher Wechselströme mit Hilfe von Tel-		Probleme der kosmischen Physik. Bd. XI. XII.	
lur—, v. H. Teichmann. (Th.-S.-Schl.)	358	(B.)	339
Platte: Widerstand von — und Rohr bei hohen		Prochnow, O., Zur Blitzforschung. Zugleich	
Reynoldsschen Zahlen, v. R. Hermann. (Th.-		eine Erwiderung auf B. Walters Aufsatz (Phy-	
S.-Schl.)	806	sik. Zeitschr. 30, 261—267, 1929)	335
Plendl, H. u. K. Krüger, Untersuchungen über		Pungs, L. u. H. Vogler, Spannungsmessung bei	
Schwunderscheinungen bei kurzen Wellen.		schnellen elektromagnetischen Schwingungen	
(Ph.)	1057	mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes	485
Plotnikow, J. u. L. Šplait, Über einen Volumlicht-			
effekt (Längsstreuung) der Lichtstrahlen beim			
Durchgang durch verschiedene Medien	369		
Podolanski, G., Die Polarisation zweier Wasser-			
stoffatome im Grundzustand. (Th.-S.-Schl.)	803		
Pohlhausen, K. u. F. Ollendorff, Elektrische Aus-			
gleichungsvorgänge und Operatorenrechnung,			
v. J. R. Carson. Deutsch v. —. (B.)	340		
Polare Lösungen: Anomale Dispersion —, v.			
R. Goldammer u. H. Sack	224		
— — (Th.-S.-Schl.)	345		
Polare Molekeln, v. P. Debye. (B.)	64		
Polare Substituenten: Die Einwirkung — auf			
das optische Drehvermögen organischer Ver-			
bindungen, v. H. G. Rule. (F. S.)	677		

Q.

Quantenmechanik: Die aperiodischen Vorgänge	
in der —, v. G. Wentzel. (Ph.)	1006
Quantenmechanische Theorie: Der gegenwärtige	
Stand der — der homöopolaren Bindung, v.	
W. Heitler. (Z. B.)	185
Quantifizierte Rotation: Über die „— der Atome“,	
v. E. Loedel-Palumbo	926
— Über das Vorkommen des Additions-	
Subtraktions-Potentials I, 4 Volt im Queck-	
silberatom. (Kritische Darlegung.) Die — des	
Atoms, v. R. G. Loyarte	929

	Seite
Refraktometrie: IX. Ferienkurs in Spektroskopie, Interferometrie und — im Zool. Instit. d. Univ. Jena v. 26. März bis 1. April 1930. (T.) . . .	240
Regener, E., Über die durchdringende Komponente der Ultrastrahlung, festgestellt durch Absorptionsmessungen im Bodensee. (Ph.)	1018
Regler, F., Über die elektrischen Eigenschaften des Bleiglanzkristalles	168
Reibung: Über die Bewegung fester Körper in einer Flüssigkeit mit —, v. H. Benndorf	593
— Viskosität und innere — fester Körper, v. B. Gutenberg u. H. Schlechtweg . . .	745
Reichenbächer, E., Die Diracsche Wellengleichung I. Ordnung mit zwei Komponenten. (Ph.)	886
Reitz, A. u. V. F. Hess, Zur Kapazitätsbestimmung von Strahlungsapparaten	284
Relativitätstheorie und Weltanschauung, v. H. Driesch. 2. Aufl. (B.)	1039
— Die Grundlage der allgemeinen —, v. A. Einstein. 5. Aufl. (B.)	1080
Resonanzmethoden für die Bestimmung der Gravitationskonstanten G, v. J. Kunz	764
Resonanztheorie: Schwingungen von Membranen in einer pulsierenden Flüssigkeit. Ein Beitrag zur — des Hörens, v. W. Kucharski . . .	264
Restionen: Zur Frage der — in der intermittierenden Glimmentladung, v. A. J. Rothe . . .	520
Retzow, U., Lösung verschiedener Mischungsaufgaben auf graphischem Wege. (Ph.)	1029
Reynoldssche Zahlen: Widerstand von Platte und Rohr bei hohen —, v. R. Hermann. (Th.-S.-Schl.)	806
Richard, P. J., La Gamme. (B.)	1072
Richter, E. F., Lebensdauermessungen am sichtbaren Quecksilbertriplett $2^3S_1 - 2^3P_{012}$. (Th.-S.-Schl.)	824
Riechmeier, O. u. H. Senftleben, Zur Frage der Dreierstöße bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. (Th.-S.-Schl.)	822
— Über die Reaktionskinetik bei der Bildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen. (Ph.)	960
Rohr, M. v., Joseph Fraunhofers Leben, Leistungen und Wirksamkeit. (B.)	341
Rohr: Widerstand von Platte und — bei hohen Reynoldsschen Zahlen, v. R. Hermann. (Th.-S.-Schl.)	806
Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen, v. P. Debye. (Nach Versuchen mit L. Bewilogua u. F. Ehrhardt.)	142
— u. Atomgröße, v. P. Debye	419
Röntgenographische Strukturforschung: Zur — des Gelatinemiscells, v. K. Herrmann. (Ph.)	1060
Röntgenröhre: Neue Untersuchungen über die blaugraue Brennfleckstrahlung der Lilienfeld—, v. F. Rother u. W. M. Cohn	687
Röntgenstrahlen: Die Dispersion der —, v. E. Nähring. (Z. B.)	401
— Bestimmung der inneren Struktur von Flüssigkeiten mit —, v. P. Debye u. H. Menke. (Th.-S.-Schl.)	797
— Die Totalreflexion der —, v. E. Nähring. (Th.-S.-Schl.)	799
— Messungen an extrem harten —, v. H. Herrmann u. R. Jaeger. (Ph.)	1061
Röntgenstreuung an Flüssigkeiten und Gasen, v. P. Debye. (Th.-S.-Schl.)	348
Rosenberg, K., Lehrbuch der Physik. Ausgabe I. (B.)	807
Rotation: Über die „quantifizierte — der Atome“, v. E. Loedel-Palumbo	926

	Seite		Seite
Rotation: Über das Vorkommen des Additions- und Subtraktions-Potentials I, 4 Volt im Quecksilberatom. (Kritische Darlegung.) Die quantifizierte — des Atoms, v. R. G. Loyarte	929	Schallaufnahme: Die — durch das äußere Ohr, v. J. Tröger	26
Rotationsdispersion: Absorption und — von Weinsäurelösungen, v. G. Bruhat. (F. S.)	681	Schallwellen: Sichtbarmachung kurzer —, v. H. Kröncke	908
— der Weinsäure und ihrer Derivate, v. P. C. Austin. (F. S.)	682	Scheffers: Die Veränderung des Widerstandes von Goldkristallen in einem Magnetfeld bei sehr tiefen Temperaturen und die Supraleitfähigkeit, v. P. Kapitza. (Krit. Bemerkgn. zu den neuesten Arbeiten von Meißner und —.)	713
Rotationsdispersionsgleichung: Einfluß der Konzentration auf die Konstanten der — des Kamphers in Äthylalkohol, v. G. Owen. (F. S.)	684	Scheffers, H. u. W. Meißner, Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen. 2. Mitteilung	574
Rotationsstruktur leichter Moleküle , v. W. Weizel. (Ph.)	880	Schlechtweg, H. u. B. Gutenberg, Viskosität und innere Reibung fester Körper	745
Rothe, A. J. , Zur Frage der Restionen in der intermittierenden Glimmentladung	520	Schmerwitz, G., Über Prinzip und Messungen bei einer weitgehenden Empfindlichkeitssteigerung der Hebelwaage. (Th.-S.-Schl.)	823
Rothe, R. , Höhere Mathematik für Mathematiker, Physiker und Ingenieure. Teil I. 3. Aufl. (B.)	640	Schmid, E., Werkstoffverformung und -festigkeit. (Ph.)	892
Rother, F. u. W. M. Cohn , Neue Untersuchungen über die blaugraue Brennfleckstrahlung der Lilienfeld-Röntgenröhre	687	Schmid, F., Das Zodiakallicht, sein Wesen, seine kosmische und tellurische Stellung. (B.)	339
Rückwärtsmethode: Messungen von Atomtrümmern aus Aluminium, Beryllium, Eisen und Kohlenstoff nach der —, v. H. Pose. (Th.-S.-Schl.)	360	Schmidt, H., Aerodynamik des Fluges. (B.)	871
Rule, H. G. , Die Einwirkung polarer Substituenten auf das optische Drehvermögen organischer Verbindungen. (F. S.)	677	Schnetzler, K., Untersuchungen an Linienspektren von Kristallen. (Th.-S.-Schl.)	802
Rumpf, E. , Über interferometrische Messungen des Tetrabromkohlenstoff-Moleküles	791	— Der Zeemaneffekt des Kaliumbromselenats. (Ph.)	958
Rupp, E. , Über Anwendungen der Elektroneninterferenzen zur Strukturanalyse. (Ph.)	1076	Schottky, W., Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer-Kupferoxydul-Photzellen	913
		— — Auszug. (Ph.)	970
S.		Schröter, F. u. G. Lubszynski, Untersuchungen zur Frage der Trägheit gasgefüllter Photzellen	897
Sack, H. u. B. Brendel , Dispersion der elektrolitischen Leitfähigkeit. II. (Th.-S.-Schl.)	345	Schrutka, L., Theorie und Praxis des logarithmischen Rechenschiebers. 2. Aufl. (B.)	560
— u. R. Goldammer, Anomale Dispersion polarer Lösungen	224	Schubert, O. v., Die dreijährige Luftdruckwelle. (B.)	343
— (Th.-S.-Schl.)	345	Schükarew, A. u. L. Wereschthagin, Über die Änderung der elektromotorischen Kraft des Zinks unter der Einwirkung des Lichtes	590
— u. S. Mizushima, Hochfrequenzleitfähigkeit starker Elektrolyte in wässrigen Zuckerlösungen. (Th.-S.-Schl.)	811	Schuler, M., Betrachtungen über die Stabilität bewegter Systeme	849
— u. H. Müller, Elektrische Momente einiger Moleküle. (Th.-S.-Schl.)	815	Schulz, H., Grundlagen und Geräte technischer Längenmessungen, v. G. Berndt. M. ein. Anh. v. —. 2. verm. u. verb. Aufl. (B.)	711
Salze: Über den Ramaneffekt an Lösungen schwach ionisierter —, v. L. A. Woodward	792	Schulze, A., Über die elektrische Leitung in Silizium. (Ph.)	1062
Salzeffekt und optisches Drehvermögen , v. E. Darmais. (F. S.)	681	Schulze, F. A., Wilhelm Feussner	513
Salzsäurebanden: Analyse der ultravioletten —, v. M. Kulp. (Ph.)	959	Schulze, W. M. H., Untersuchung über die Beziehung der Höhenstrahlung zu erdmagnetischen Störungen. (Ph.)	1022
Sänger, R. , Bestimmung des elektrischen Momentes eines Moleküls aus dem Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstanten	306	Schuster, K., Zur Theorie des Tonraumes. (Th.-S.-Schl.)	358
Sattdampf: Die Verdampfungswärme des Wassers und das spezifische Volumen von — für Temperaturen bis 210° C, v. M. Jakob. (B.)	343	Schwärzung: Die — photographischer Platten durch Elektronenstrahlen, v. M. J. Nacken	296
— Der Wärmeübergang beim Kondensieren von — und Heißdampf, v. M. Jakob u. S. Erk. (B.)	343	Schwaßmann, A. u. C. Jensen, Probleme der kosmischen Physik, herausg. v. —. Bd. XI. XII. (B.)	339
Sättigung: Zur Definition der —, v. C. Schaefer u. H. Pese	720	Schweden: Ergebnisse der Ultrastrahlungsmessungen in Nord- —, v. A. Corlin. (Ph.)	1065
Sauerstoff: Ein Vorlesungsversuch mit flüssigem —, v. H. Keefer	742	Schwefel: Über die Spektren der Szintillationen an $ZnS\cdot Cu$, v. W. Kutzner	501
Schaefer, C. , Einführung in die theoretische Physik. I. u. II. Bd.	240	Schweitzer, E. u. W. Gerlach, Die chemische Emissionsspektalanalyse. Grundlagen und Methoden. (B.)	559
— Vorführung einiger Demonstrationsversuche. (Th.-S.-Schl.)	359	Schwingungen: Ein Gegentaktozillator für Elektronen- —, v. H. E. Hollmann	56
— F. Matossi u. H. Aderhold , Die Polarisation der Ramanstrahlung in Kristallen. (Th.-S.-Schl.)	801	— von Membranen in einer pulsierenden Flüssigkeit. Ein Beitrag zur Resonanztheorie des Hörens, v. W. Kucharski	264
— u. H. Pese, Zur Definition der Sättigung	720		

	Seite		Seite
Schwingungen: Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter elektrischer —, v. K. Niemeyer	451	Smits, A., Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs. II. III	172 178
— Spannungsmessung bei schnellen elektromagnetischen — mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes, v. L. Pungs u. H. Vogler . .	485	— Innere Gleichgewichte in den festen Phasen. I.	376
— Messung mechanischer —, v. H. Steuding. (B.)	591	— H. Gerding u. W. Hertogh, Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs	768
— Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter —, v. H. Löwy . .	763	— u. J. de Gruyter, Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs	435
— Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter elektrischer —, v. K. Niemeyer	764	Solarkonstante: Nachrichten über die —, Erdmagnetismus und Sonnenflecke auf Welle 16060 von der U. S. Marine Station NAA. (T.) . . .	872
Schwingungsaufgaben: Behandlung von — mit komplexen Amplituden und mit Vektoren, v. H. G. Möller. (B.)	808	Sommerfeld, A., Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband. (B.) . .	391
Schwunderscheinungen: Untersuchungen über — bei kurzen Wellen, v. K. Krüger u. H. Plendl. (Ph.)	1057	Sonnenflecke: Nachrichten über die Solarkonstante, Erdmagnetismus und — auf Welle 16060 von der U. S. Marine Station NAA. (T.) . .	872
Seeliger, R., Das Eingreifen der Atomphysik in die technische Anwendung der Gasentladungen. (Ph.)	1056	Spannungsgefälle: Herabminderung des störenden Einflusses der Heizspannung an den Enden einer Glühkathode durch eine Gegenelektrode mit überlagertem —, v. G. Mönch	904
— u. H. Wulfhekel, Studien über den Mechanismus des Lichtbogens. III. Über Bogenentladungen bei tiefen Drucken	691	Spannungsmessung bei schnellen elektromagnetischen Schwingungen mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes, v. L. Pungs u. H. Vogler	485
Seidelsche Bildfehler: Die Abhängigkeit der — von der Objektlage, v. M. Herzberger. (Ph.) . .	1028	Spannungsvorgänge: Messung von zeitlich veränderlichen — mit Hilfe des Kerreffektes, v. K. Hoffmann	841
Senftleben, H., Einfluß eines Magnetfeldes auf das Wärmeleitvermögen von paramagnetischen Gasen. (Th.-S.-Schl.)	422	Spektralanalyse: Die quantitative — der Elemente und ihre Anwendung auf biologische, agrikulturchemische und mineralogische Aufgaben, v. H. Lundegårdh. (B.)	344
— Magnetische Beeinflussung des Wärmeleitvermögens paramagnetischer Gase. (Ph.) . .	961	— Zur quantitativen — der Alkalien, v. H. Lucas. (Th.-S.-Schl.)	803
— u. O. Riechmeier, Zur Frage der Dreierstöße bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. (Th.-S.-Schl.)	822	— — Berichtigung	1040
— Über die Reaktionskinetik bei der Bildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen. (Ph.)	960	Spektrallinien: Atombau und —. Wellenmechanischer Ergänzungsband, v. A. Sommerfeld. (B.)	391
Sibirien: Über die Schwankungen der Ionisation der Bodengase in — im Laufe des Jahres, v. M. Orlowa, G. Hodalewitsch u. N. Ljamins	585	Spektren: Über die — der Szintillationen an $ZnSCu$ v. W. Kutzner	501
Sichtbarmachung kurzer Schallwellen, v. H. Kröncke	908	— im extremen Ultraviolett, v. E. Ekefors	737
Siebertz, K., Über die Anregungsfunktion des Quecksilber-Stoßleuchtens	141	Spektroskopie: IX. Ferienkurs in —, Interferometrie und Refraktometrie im Zool. Institut. d. Univ. Jena v. 26. März bis 1. April 1930. (T.) . .	240
— — Berichtigung	240	— Über die Erzeugung sehr hoher elektrischer Felder und ihre Anwendung in der —, v. H. Rausch v. Trautenberg. (Ph.)	958
Siebketten: Über akustische —, v. E. Lewy. (Th.-S.-Schl.)	358	Spezifische Ladung: Die — des Elektrons, v. F. Kirchner	1073
Siegmund, R., Bemerkungen zum Aufsatz: „Der Energieumsatz divergenter Düsen“ v. H. Lorenz, in der Physik. Zeitschr. 30, 77, 1929 . .	774	Sphärische Trigonometrie, v. F. Raaz. (B.) . . .	64
— — Erwiderung, v. H. Lorenz	775	Spiegelteleskop: Das — in der Astronomie, v. E. v. Krudy. 2., wes. umgearb. Aufl. v. A. v. Brunn. (B.)	512
Silberstein, L., The Size of the Universe. Attempts at a determination of the curvature radius of spacetime. (B.)	512	Šplait, L. u. J. Plotnikow, Über einen Volumlichteffekt (Längsstreuung) der Lichtstrahlen beim Durchgang durch verschiedene Medien . .	369
Silizium: Über die elektrische Leitung in —, v. A. Schulze. (Ph.)	1062	Sprechen: Speech and Hearing, v. H. Fletcher. (B.)	342
Skaupy, F. u. G. Liebmann, Korngröße und Strahlungseigenschaften nichtmetallischer Körper . .	373	Stabilität: Betrachtungen über die — bewegter Systeme, v. M. Schuler	849
Smekal, A., Abhängigkeit der Zerreißeigenschaft und Streckgrenze des Steinsalzkrystalles von den Kristallisationsbedingungen. (Nach Versuchen v. F. Blank.)	229	Stark, F., Über den Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur	375
— Feldstärkenabhängigkeit von Gegenspannungen und wahrem Leitvermögen in Ionenkristallen. (Nach Versuchen v. O. Beran u. F. Quittner.) (Th.-S.-Schl.)	809	Starkeffekt: Feldverteilung und Fehlerquellen im — nach der Lo Surdo-Methode, v. W. Steubing. (Th.-S.-Schl.)	350
		Steinke, E., Die Übergangseffekte der kosmischen Ultrastrahlung bei Variation des Absorptionsmediums. (Ph.)	1019
		Steinsalzkrystall: Abhängigkeit der Zerreißeigenschaft und Streckgrenze des — von den Kristallisationsbedingungen, v. A. Smekal. (Nach Versuchen v. F. Blank.)	229
		Stenger, E., Geschichte der Photographie. (B.) . .	512

	Seite		Seite
Stephan, P. , Zur Mechanik der Kontinentverschiebungen	385	Strukturuntersuchungen: Ein Kathodenstrahl-Interferenzapparat für Demonstration und —, v. F. Kirchner	772
Stern, O. , Beugungserscheinungen an Molekularstrahlen. (Ph.)	953	Stuart, H. A. , Über den Verlauf der elektrischen Momente in homologen Reihen	80
Sterne: Fortschreitende Helligkeitsänderungen der —, v. E. Zinner	440	— Über die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von Gasen und die Ergebnisse bei Methyl- und Äthylalkohol. (Vorläufige Mitteilung.)	616
Sternphysik: Atomphysik und —, v. G. Joos. (B.)	393	Subtraktions-Potential I, 4 Volt: Über das Vorkommen des Additions- und — im Quecksilberatom, v. R. G. Loyarte. (Kritische Darlegung.)	929
Steubing, W. , Feldverteilung und Fehlerquellen im Starkeffekt nach der Lo Surdo-Methode. (Th.-S.-Schl.)	350	Suhrmann, R. u. F. Breyer , Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung einer monoatomaren Natriumschicht auf die Glühelktronenemission eines Wolframdrahtes. (Th.-S.-Schl.)	823
Stauding, H. , Messung mechanischer Schwingungen. (B.)	591	— u. H. Theissing , Eine einfache und exakte Methode zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen. (Th.-S.-Schl.)	352
Stickoxyd: Über den Einfluß von — auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums, v. R. Fleischer u. H. Teichmann. (Th.-S.-Schl.)	351	Supraleitfähigkeit: Die Veränderung des Widerstandes von Goldkristallen in einem Magnetfeld bei sehr tiefen Temperaturen und die —, v. P. Kapitza	713
Stickstoff: Untersuchung über die Komplexität des —, v. A. Smits u. J. de Gruyter	435	Suzuki, S. , Die obere Grenze der Energiedichte und einige thermodynamische Schlußfolgerungen	618
— Untersuchung über die Komplexität des —, v. A. Smits, H. Gerding u. W. Hertogh	768	Szintillationen: Über die Spektren der — an $ZnSCu$, v. W. Kutzner	501
Stierstadt, O. , Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit ferromagnetischer Stoffe in longitudinalen Magnetfeldern	561		
— — Berichtigung	640		
Stockmann, W. , Über Kopplungsschwingungen. Mechanisches Modell und physikalische Theorie	939		
Störmers Polarlichttheorie: Experimente zu —, v. E. Brüche. (Ph.)	1011		
— Demonstrationsversuche zu —, v. E. Brüche u. W. Ende. (Ph.)	1015		
Stoßleuchten: Über die Anregungsfunktion des Quecksilber—, v. K. Siebertz	141		
— — Berichtigung	240		
Strahlung: Bemerkungen zur Geschichte der kosmischen —, v. R. A. Millikan	241		
— Die Wirkung der langwelligen — des Funkens auf die photographische Schicht, v. M. Lewitsky	769		
— — Berichtigung	1080		
γ-Strahlung: Prüfung der Streuungsformel von Klein und Nishina an kurzwelliger —, v. L. Meitner u. H. H. Hupfeld. (Ph.)	947		
Strahlungsapparate: Bestimmung der Konstanten, insbesondere der Kapazität von —, v. W. Kolhörster	280		
— Zur Kapazitätsbestimmung von —, v. V. F. Hess u. A. Reitz	284		
Strahlungseigenschaften: Korngröße und — nichtmetallischer Körper, v. F. Skaupy u. G. Liebmann	373		
Streuungsformel: Prüfung der — von Klein und Nishina an kurzwelliger γ-Strahlung, v. L. Meitner u. H. H. Hupfeld. (Ph.)	947		
Strobaesthesie: Über —, v. R. Heilbrun u. A. Makower	623		
Ströme: Bemerkungen zum Aufsatz: „Der Energieumsatz divergenter —“ v. H. Lorenz, in der Physik. Zeitschr. 30, 77, 1929, v. R. Siegmund	774		
— — Erwiderung v. H. Lorenz	775		
Strömungen: Untersuchungen über die — des Wassers in konvergenten und divergenten Kanälen, v. J. Nikuradse. (B.)	558		
Strömungswiderstand: Über den — verschiedener Apparaturteile bei der Herstellung des Hochvakuums, v. W. Klose	503		
Strukturanalyse: Über Anwendungen der Elektroneninterferenzen zur —, v. E. Rupp. (Ph.)	1076		
Strukturerforschung: Zur röntgenographischen — des Gelatinemicells, v. K. Herrmann. (Ph.)	1060		
		T.	
		Taylor, A. M. u. F. J. G. Rawlins , Infrared Analysis of Molecular Structure. (B.)	391
		Technische Verfahren im Lichte der neuzeitlichen Atomvorstellung, Atomphysik und Lichterzeugung, v. M. Pirani. (Ph.)	1078
		Teichmann, H. , Über die Messung schwacher Wechselströme mit Hilfe von Tellur-Platin-Thermoelementen. (Th.-S.-Schl.)	358
		— u. R. Fleischer , Die Erhöhung des lichtelektrischen Effektes des Kaliums durch Wasserstoff. (Th.-S.-Schl.)	351
		— — Über den Einfluß von Stickoxyd auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums. (Th.-S.-Schl.)	351
		Telefonie: Telegraphy and Telephony, including Wireless, v. E. Mallett. (B.)	1040
		Telegraphie: Telegraphy and Telephony, including Wireless, v. E. Mallett. (B.)	1040
		Teller, E. , Berechnung der angeregten Zustände des Wasserstoffmoleküls. (Th.-S.-Schl.)	357
		Tellur-Platin-Thermoelemente: Über die Messung schwacher Wechselströme mit Hilfe von —, v. H. Teichmann. (Th.-S.-Schl.)	358
		Temperatur: Über die Veränderlichkeit der Anzahl freier Metallelektronen mit der —, v. H. Margenau	540
		Temperaturen: Die Verdampfungswärme des Wassers und das spezifische Volumen von Sattendampf für — bis 210° C, v. M. Jakob. (B.)	343
		— Über die Entropie fester Körper bei sehr tiefen —, v. H. Ludloff. (Th.-S.-Schl.)	362
		— Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen —, v. W. Meißner u. H. Scheffers. 2. Mitteilung	574
		— Die Veränderung des Widerstandes von Goldkristallen in einem Magnetfeld bei sehr tiefen — und die Supraleitfähigkeit, v. P. Kapitza	71

	Seite
Temperaturabhängigkeit: Über die — der Kerrkonstanten von Gasen und die Ergebnisse bei Methyl- und Äthylalkohol, v. H. A. Stuart. (Vorläufige Mitteilung.)	616
Temperaturverhalten: Bestimmung des elektrischen Momentes eines Moleküls aus dem — der Dielektrizitätskonstanten, v. R. Sängner	306
Temple, G., Die wellenmechanische Behandlung der optischen Aktivität und der optisch aktiven Moleküle. (F. S.)	671
Terme: Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Wismut und Antimon. Neue — in den Bogenspektren beider Elemente, v. F. Charola	457
Ternäres System: Die Legierungen des — Eisen-Nickel-Kobalt, v. H. Kühlewein. (Z. B.)	626
Tetrabromkohlenstoff-Molekül: Über interferometrische Messungen des —, v. E. Rumpf	791
Tetraedrische Struktur: Über den Atomabstand in Kristallen —, v. K. F. Niessen	610
Theissing, H. u. R. Suhrmann, Eine einfache und exakte Methode zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen. (Th.-S.-Schl.)	352
Thermodynamische Schlußfolgerungen: Die obere Grenze der Energiedichte und einige —, v. S. Suzuki	618
Thermodynamische Wärmeleitungstheorie, v. W. Jazyna	253
— — Berichtigung	464
Thermoelemente: Über die Messung schwacher Wechselströme mit Hilfe von Tellur-Platin—, v. H. Teichmann. (Th.-S.-Schl.)	358
Thomsoneffekt in Metallkristallen, v. H. Verleger	590
Tomaschek, R., Grimsehl's Lehrbuch der Physik. I. 7. Aufl. v. — (B.)	744
Tonleiter: La Gamme, v. P. J. Richard. (B.)	1072
Tonraum: Zur Theorie des —, v. K. Schuster. (Th.-S.-Schl.)	358
Totalreflexion: Die — der Röntgenstrahlen, v. E. Währing. (Th.-S.-Schl.)	799
Trabert, W.: Meteorologie, v. R. Defant. 5. Aufl. v. — (B.)	343
Trägheit: Untersuchungen zur Frage der — gasgefüllter Photozellen, v. F. Schröter u. G. Lubszynski	897
Transversale Elektro- und Magnetophotophorese: Die longitudinale und —, v. F. Ehrenhaft	478
Trendelenburg, F., Über eine Methode zur Untersuchung von Druckvorgängen mittels der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante. (Ph.)	1030
Treven, K., Lehrbuch der Physik, v. F. Körner. II. Teil. 5. Aufl., umgearb. v. — (B.)	807
Trigonometrie: Sphärische —, v. F. Raaz. (B.)	64
Trockengleichrichter: Über den lichtelektrischen Effekt bei —, v. W. Graffunder	375
Tröger, J., Die Schallaufnahme durch das äußere Ohr	26
U.	
Übergangseffekte: Die — der kosmischen Ultrastrahlung bei Variation des Absorptionsmediums, v. E. Steinke. (Ph.)	1019
Übertragungstechnik, v. R. Winzheimer. (B.)	976
Ultrarot: Infrared Analysis of Molecular Structure, v. F. J. G. Rawlins u. A. M. Taylor. (B.)	391
Ultrastrahlung: Zur Struktur der —, v. G. Hoffmann u. W. S. Pforte. (Th.-S.-Schl.)	342

	Seite
Ultrastrahlung: Über die durchdringende Komponente der —, festgestellt durch Absorptionsmessungen im Bodensee, v. E. Regener. (Ph.)	1018
— Die Übergangseffekte der kosmischen — bei Variation des Absorptionsmediums, v. E. Steinke. (Ph.)	1019
Ultrastrahlungsmessungen: Ergebnisse der — in Nord-Schweden, v. A. Corlin. (Ph.) . .	1065
Ultraviolett: Methode zur Messung des optischen Drehvermögens im —, v. R. Descamps. (F. S.)	679
— Über die Dispersion einiger organischer Flüssigkeiten im —, v. P. Guillery	700
— Spektren im extremen —, v. E. Ekefors .	737
Ultraviolettes Licht: Über die Beeinflussung der Kathodenstrahlreflexion an <i>Al</i> und <i>Pt</i> durch Bestrahlung mit — und die dabei auftretenden positiven und negativen Zusatzströme, v. W. Kohl. (Th.-S.-Schl.)	822
Ultraviolette Salzsäurebanden: Analyse der —, v. M. Kulp. (Ph.)	959
Ungedämpfte elektrische Schwingungen: Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels —, v. K. Niemeyer	451 764
Ungedämpfte Schwingungen: Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels —, v. H. Löwy	763
Unhomogene Mischungen: Über den allgemeinen Charakter und die Gestalt der Formel für die Dielektrizitätskonstante —, v. A. Piekara .	579
V.	
Vakuum: Über eine rationelle Klassifikation der lichtstreuenden Medien. Flache Schicht von lichtstreuenden Teilchen im —, v. M. Gurevič	753
Valentiner, S., Vektoranalysis. 4., wenig verändert. Aufl. (B.)	1072
Vektoren: Behandlung von Schwingungsaufgaben mit komplexen Amplituden und mit —, v. H. G. Möller. (B.)	808
Vektoranalysis, v. S. Valentiner. 4., wenig veränderte Aufl. (B.)	1072
Verband Deutscher Elektrotechniker e. V. XXXV. Jahresversammlung des — in Frankfurt a. M. vom 21.—23. Juni 1931. (T.) . .	1072
Verdampfungswärme: Die — des Wassers und das spezifische Volumen von Satteldampf für Temperaturen bis 210° C, v. M. Jakob. (B.) . .	343
Verein deutscher Chemiker: Hauptversammlung des — vom 10. bis 14. Juni 1930 in Frankfurt a. M. (T.)	560
Verleger, H., Thomsons Effekt in Metallkristallen. (Vorläufige Mitteilung.)	590
Viskosität und innere Reibung fester Körper, v. B. Gutenberg u. H. Schlechtweg	745
Vogler, H. u. L. Pungs, Spannungsmessung bei schnellen elektromagnetischen Schwingungen mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes .	485
Volumlichteffekt: Über einen — (Längsstreuung) der Lichtstrahlen beim Durchgang durch verschiedene Medien, v. J. Plotnikov u. L. Šplait	369
Vorländer, D., Über optisch leere, kristalline Flüssigkeiten und über die verschiedenen Arten der kristallinen Flüssigkeiten	428
Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1930	393
— für das Wintersemester 1930/31	397
Vrede, J., Über Detektoren	323

	Seite		Seite
W.		Weigert, F. , Eine neue Gruppe von Lichtwir- kungen. (Th.-S.-Schl.)	806
Van-der-Waals sche Gleichung: Bemerkungen zur —, v. E. Neusser	1041	Weinsäure : Rotationsdispersion der — und ihrer Derivate, v. P. C. Austin. (F. S.) . .	682
Walter, B. , Über die Süringsche Blitzaufnahme, sowie über einige neuere, vermeintliche Kugel- blitzaufnahmen (Physikal. Zeitschr., 30, 261 bis 267, 1929). Erwiderung, v. O. Prochnow Wärmeinhalt: Energie- und —, v. A. Eucken. (B.)	335 338	Weinsäurelösungen : Absorption und Rotations- dispersion von —, v. G. Bruhat. (F. S.) . .	681
Wärmeleitungstheorie : Thermodynamische —, v. W. Jazyna	253	Weizel, W. , Rotationsstruktur leichter Moleküle. (Ph.)	880
— — Berichtigung	464	Wellen : Eine Methode zur Untersuchung von Echos bei der Ausbreitung elektromagnetischer — in der Atmosphäre, v. G. Goubau . . .	333
Wärmeleitvermögen : Einfluß eines Magnetfeldes auf das — von paramagnetischen Gasen, v. H. Senftleben. (Th.-S.-Schl.)	822	— Demonstrationsversuche mit kurzen elektri- schen —, v. L. Bergmann. (Th.-S.-Schl.) . .	359
— Magnetische Beeinflussung des — paramagne- tischer Gase, v. H. Senftleben. (Ph.) . .	961	— Untersuchungen über Schwunderscheinungen bei kurzen —, v. K. Krüger und H. Plendl. (Ph.)	1057
Wärmesatz : Zur Kenntnis des Nernstschen —, v. A. Eucken. (Th.-S.-Schl.)	361	Wellengleichung : Die Diracsche — I. Ordnung mit zwei Komponenten, v. E. Reichen- bacher. (Ph.)	886
Wärmeübergang : Der — beim Kondensieren von Heiß- und Satttdampf, v. M. Jakob u. S. Erk. (B.)	343	Wellenmechanik : Grundzüge und Ergebnisse der —, v. H. Hönl u. C. Eckart. (Z. B.) . . .	145
Wasser : Das Gesetz von Grimm und die Ionisati- ons-Potentiale der Moleküle von H_2O und NH_3 , v. R. Grinfeld	247	— Die — und die homöo- und heteropolaren Verbindungen, v. A. T. Williams	367
— Die Verdampfungswärme des — und das spezifische Volumen von Satttdampf für Temperaturen bis $210^\circ C$, v. M. Jakob. (B.) .	343	Wellenmechanische Behandlung : Die — der op- tischen Aktivität und der optisch aktiven Mo- leküle, v. G. Temple. (F. S.)	671
— Über den Ramaneffekt bei —, I, v. E. H. L. Meyer u. J. Port	509	Wellenmechanischer Ergänzungsband : Atombau und Spektrallinien. —, v. A. Sommerfeld. (B.)	391
— — II, v. E. H. L. Meyer	510	Wellenmechanische Theorie : Diracs — des Elek- trons und ihre feldtheoretische Ausgestaltung, v. C. Lanczos	120
— Untersuchungen über die Strömungen des — in konvergenten und divergenten Kanälen, v. J. Nikuradse. (B.)	558	Weltall : The Size of the Universe, v. L. Silber- stein. (B.)	512
— Über die Ramanbanden des —, v. W. Ger- lach	695	Weltbild : Das — der neuen Physik, v. M. Planck. 2. Aufl. (B.)	558
— — v. E. H. L. Meyer	699	Wentzel, G. , Die aperiodischen Vorgänge in der Quantenmechanik. (Ph.)	1006
Wasserstoff : Die Pseudokomponenten des —, II, III, v. A. Smits	172	Wereschthagin, L. u. A. Schükarew , Über die Änderung der elektromotorischen Kraft des Zinks unter der Einwirkung des Lichtes . .	590
— Die Erhöhung des lichtelektrischen Effektes des Kaliums durch —, v. R. Fleischer u. H. Teichmann. (Th.-S.-Schl.)	351	Werkstofffestigkeit : Werkstoffverformung und —, v. E. Schmid. (Ph.)	892
Wasserstoffatome : Die Polarisation zweier — im Grundzustand, v. G. Podolanski. (Th.-S.- Schl.)	803	Werkstoffverformung und -festigkeit , v. E. Schmid. (Ph.)	892
Wasserstoffmoleküle : Über die Reaktionskinetik bei der Bildung von — aus den Atomen, v. H. Senftleben u. O. Riechmeier. (Ph.) . .	960	Wessel, W. , Über das Einfangen von Elektronen durch freie Heliumkerne und den Effekt von Davis und Barnes. (Th.-S.-Schl.)	357
Wasserstoffmolekülon : Berechnung der ange- regten Zustände des —, v. E. Teller. (Th.-S.- Schl.)	357	Westphal, W. H. , Physik. (B.)	341
Wasserstoff-Teilchen : Über Richtungsverteilung der von Polonium- α -Strahlen aus Aluminium ausgelösten H -Teilchen, v. H. Pose. (Ph.) .	943	Wiarda, G. , Integralgleichungen unter besonderer Berücksichtigung der Anwendungen. (B.) .	743
Wasserstromkühlung : Vorrichtung zum Schutze der Quecksilber-Dampflampen mit —, v. L. Piatti	182	Widder, W. , Ein einfaches Übungsgerät zum Nachweis des Gesetzes von Gay-Lussac und zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizien- ten der Luft	334
Watrinet, L. u. J. Eich , Physik der Arbeitsschule. 2. Aufl. (B.)	807	Widerstand : Die Veränderung des — von Gold- kristallen in einem Magnetfeld bei sehr tiefen Temperaturen und die Supraleitfähigkeit, v. P. Kapitza	713
Waetzmann, E. , Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik. I. Bd., herausgeg. v. —. (B.) .	143	— von Platte und Rohr bei hohen Reynolds- schen Zahlen, v. R. Hermann. (Th.-S.-Schl.)	806
— u. H. Heisig, Zur Messung der unteren Hör- grenze. (Th.-S.-Schl.)	351	Widerstandsveränderungen bei längsgespanntem Nickeldraht, v. R. S. Bedi	180
Wechselfelder : Ferromagnetische Materialien bei schwachen —, v. R. Goldschmidt. (Ph.)	1058	Wien, M. , Über Hochfrequenzmessungen nach der Barretermethode. (Th.-S.-Schl.) . . .	793
Wechselströme : Über die Messung schwacher — mit Hilfe von Tellur-Platin-Thermoelementen, v. H. Teichmann. (Th.-S.-Schl.)	358	— Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen, v. H. G. Möller. 3., vollst. umgearb. Aufl. Mit Geleitwort v. —. (B.) .	808
Wegener-Köppen, E. , Niels Henrik Abel, v. C. A. Bjerknes. Ins Deutsche übertr. v. —. (B.)	559	Wien, W. u. F. Harms , Handbuch der Experimen- talphysik. Bd. VIII, 1. Bd. IX, 1. Bd. XIII. 3. (B.)	338 712 911

	Seite		Seite
Wierl, R. , Anwendung der Elektronenbeugung auf das Problem der freien Drehbarkeit . . .	366	Z.	
— Elektronenbeugung und Molekülstruktur. (Ph.)	1028	Zähigkeit: Zwei Bemerkungen zur Theorie der — von Lösungen starker Elektrolyte, v. B. N. Finkelstein	165
Wigand, A. u. E. Frankenberger , Über Beständigkeit und Koagulation von Nebel und Wolken . . .	204	Zeemaneffekt: Über den — der Hyperfeinstruktur, v. F. Stark	375
Williams, A. T. , Die Wellenmechanik und die homöo- und heteropolaren Verbindungen . . .	367	— Der — des Kaliumbromselenats, v. K. Schnetzler. (Ph.)	958
Williams, J. W. u. J. M. Fogelberg , Über die elektrischen Momente aromatischer Diamine . . .	363	Zeitmesser: Einführung des Begriffes „Halbschwingung“ bei —. (T.)	88
Winzheimer, R. , Übertragungstechnik. (B.) . . .	976	— Die Patina auf Quarzen als —, v. E. Gehrcke. (Ph.)	970
Wirkungsquerschnitt-Forschung: Übersicht über den Stand der —, v. R. Kollath. (Z. B.) . . .	985	Zeitmessung: Zur Kritik der geologischen —, v. G. Kirsch. (Ph.)	1017
Wismut: Die Absorptionsspektren der Dämpfe von — und Antimon. Neue Terme in den Bogenspektren beider Elemente, v. F. Charola . . .	457	Zerfall: Ein Beitrag zu den Versuchen über die Beeinflussung des radioaktiven —, v. F. Běhounek	215
Wölcken, K. u. A. K. Das , Über Versuche mit dem Elektronenzählrohr	136	— — Bemerkungen v. St. Maracineanu	1032
Wolf, K. L. , Über die Dipolmomente einiger organischer Moleküle	227	— — Erwiderung auf die Bemerkungen, v. F. Běhounek	1036
— Das Prinzip der freien Drehbarkeit von optisch-aktiven Molekülen. (F. S.)	676	— — Bemerkungen zur Erwiderung, v. St. Maracineanu	1038
Wolfke, M. , Über die mehrfache Assoziation in flüssigen Dielektrika	498	Zerreißfestigkeit: Abhängigkeit der — und Streckgrenze des Steinsalzkrystalles von den Kristallisationsbedingungen, v. A. Smekal	229
Wolframdraht: Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung einer monoatomaren Natriumschicht auf die Glühelctronenemission eines —, v. R. Suhrmann u. F. Breyer. (Th.-S.-Schl.)	823	Zink: Über die Änderung der elektromotorischen Kraft des — unter der Einwirkung des Lichtes, v. A. Schükarew u. L. Wereschthagin	590
Wolken: Über Beständigkeit und Koagulation von Nebel und —, v. A. Wigand u. E. Frankenberger	204	Zink-Schwefel-Kupfer: Über die Spektren der Szintillationen an $ZnSCu$, v. W. Kutzner	501
— Über die Koagulation von — und Nebel, v. E. Frankenberger	835	Zinner, E. , Fortschreitende Helligkeitsänderungen der Sterne	440
Woodward, L. A. , Über den Ramaneffekt an Lösungen schwach ionisierter Salze	792	Zirkulardichroismus: Die Existenz racemischer Verbindungen in Lösungen und die Anwendung des — zur Herstellung aktiver Verbindungen, v. A. Cotton. (F. S.)	680
Wulf, Th. , Ein neues Hochspannungselektrometer. I, II	315 1030	Zodiakallicht: Das —, sein Wesen, seine kosmische und tellurische Stellung, v. F. Schmid. (B.)	339
— Lehrbuch der Physik. 2. Aufl. (B.)	744	Zuckerlösungen: Hochfrequenzleitfähigkeit starker Elektrolyte in wässrigen —, v. S. Mizushima u. H. Sack. (Th.-S.-Schl.)	811
Wulfhchel, H. u. R. Seeliger , Studien über den Mechanismus des Lichtbogens. III. Über Bogenentladungen bei tiefen Drucken	691	Zustandsgleichung: Die — der Oberfläche, v. N. Barbulescu	48
		— Die de Broglie-Wellen in mechanistischer Vorstellung und eine erweiterte — für Gase, v. A. Korn. (Ph.)	955

Namensverzeichnis der „Personalien“.

- | | | | | |
|---|---|---|---|--|
| <p>Aeckerlein, G. 592.
 Ambrohn, L. † 640.
 Anschütz, L. 240.
 Appleton, J. H. † 512.

 Bauer, L. A. 184.
 Bauschinger, J. 808.
 Bechert, K. 640.
 Bethe, H. 640.
 Beutler, H. 808.
 Birk, E. 400.
 Blix, G. F. 512.
 Bodenstein, M. 184.
 Boetius, M. 144.
 Bonhoeffer, F. K. 88. 144.
 Born, M. 64.
 Bothe 1072.
 Bragg, W. 64.
 Brandt, H. 560.
 Brion, G. 592. 1040.
 Brizzi, G. † 1080.

 Claisen, L. † 144.
 Cohn, B. † 592.
 Compton, K. Th. 808.
 Crieger, R. 872.

 Dadieu, E. 592.
 Danckwortt, P. 872.
 Danneel, H. 640.
 Debye, P. 1072.
 Dietzel 1072.
 Dixon † 1072.
 Dölter, C. † 872.

 Eckhart, L. 288.
 Eucken, A. 88.
 Exner, F. † 240.</p> | <p>Falkenhagen, H. 640.
 Feitknecht, W. 808.
 Feussner, W. † 560.
 Fink, H. 288.
 Fischbeck, K. 776.
 Fischer, G. 712.
 Fischer, H. 1072.
 Fischer, M. † 776.
 Fleming, J. A. 184.
 Franck, J. 64.
 Fricke, R. † 776.
 Fricke, Rob. 1072.

 Geiger, H. 88.
 Gerthsen, Ch. 88.
 Gordon, W. 744.
 Goergens, J. 344.
 Grell, H. 592.
 Gullstrand, A. † 912.
 Gumlich, E. † 344.
 Günther, P. 640.
 Güntherschulze, E. A. 240.
 Gutenberg, B. 712.
 Guyer, A. 744.

 Hagen, G. † 872.
 Halban, H. v. 288.
 Hanle, W. 64.
 Haring, M. M. 88.
 Hasse, H. 88.
 Heinke, K. 512.
 Helferich, B. 144.
 Hepburn, P. H. † 88.
 Hernler, F. 184.
 Herrmann, K. 1080.
 Herz, W. † 872.
 Hilbert, D. 640.
 Hilpert, S. 912.
 Höltje, R. 984.</p> | <p>Hopmann, J. 808.
 Hückel, E. 872.

 Ingold, C. K. 872.

 Kanengro, W. 744.
 Karolus, A. 1080.
 Kasarnowsky, J. 560.
 Kellermann, K. 240.
 Kneser, A. † 184.
 Kögl, F. 808.
 Kohlschütter, H. W. 808.
 Kohn, H. 560.
 Köhn, M. 872.
 Kolhörster, W. 288.
 Konen, H. 744.
 König, J. † 512.
 Krames, L. 288.
 Kraut, H. 984.
 Kreutz, A. 240.
 Küpfmüller, K. 512.

 Lange, W. 744.
 Lindner, J. 88.
 Lock, G. 912.
 Lorenz, E. 1072.
 Lüers, H. 400. 560.

 Marcuse, A. † 984.
 Mauthner, F. 640.
 Mc Kenna, Ch. F. † 640.
 Meißner, W. 808.
 Meyer, H. V. 88.
 Mezger, O. 808.
 Michelson, A. A. 88. 184.
 Möglich, F. 808.
 Moser, L. † 912.
 Müller, E. † 88.</p> | <p>Müller, F. 240.
 Müller, H. 808.

 Nansen, F. † 560.
 Neiß, F. 872.

 Obermiller, J. † 512.
 Oldenberg, O. 912.

 Pasch, M. † 912.
 Pascu, E. 712.
 Piloty, H. 1080.
 Planck, M. 64. 744.
 Plotnikow, J. 404.
 Prey, A. 640.
 Pringsheim, P. 240.
 Pschorr, R. F. † 288.

 Raman, Ch. V. 88. 1072.
 Rateau, C.-E.-A. † 144.
 Räth, C. 144.
 Redlich, O. 640.
 Reindel, F. 912.
 Reisenegger, H. † 1080.
 Rignano, E. † 344.
 Robinson, R. 88.

 Salmang, H. 872.
 Saupe, E. 400.
 Scheibe, G. 560. 872.
 Schiffner, C. 1040.
 Schilow, N. † 912.
 Schleede, A. 400.
 Schlemmer, F. 344.
 Scholz, A. 344.
 Seith, W. 712.
 Simon, A. 344.
 Sommer, L. A. 240. 464.</p> | <p>Sommerfeld, A. 560.
 Stackelberg, M. v. 1072.
 Stark, F. † 464.
 Stather, F. 88. 400.
 Steinheil, R. † 144.
 Stratton, S. W. 808.
 Suhrmann, R. 512.

 Täufel 1072.
 Terres, E. 464. 712.
 Thierfelder, H. † 1072.
 Tomiček, O. 240.
 Tornier, E. 240.
 Treibs, A. 288.
 Tropsch, H. 592.

 Ulich, H. 400.
 Ulsch, K. † 712.

 Vahlen, Th. 464.
 Volk, O. 184.
 Vongerichten, E. † 872.

 Waerden, B. L. v. d. 872.
 Wagner, G. 808.
 Wald, F. † 1040.
 Wandhoff, E. 1080.
 Wever, F. 744.
 Weygand, C. 808.
 Weyl, H. 640.
 Widman, O. † 872.
 Wieleitner, H. 808.
 Wienhaus, H. 872.
 Wigner, E. 872.
 Wolf, K. L. 776.
 Wosnessensky, S. 464.</p> |
|---|---|---|---|--|

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.50 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis £ 4.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 18.50, im Ausland £ 5.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. I

Ausgegeben am 1. Januar 1930

Nr. 797. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

→ W. Finkelburg, Kontinuierliche Gasspektren. S. 1—25.

Originalmitteilungen:

J. Tröger, Die Schallaufnahme durch das äußere Ohr. S. 26—47.

N. Barbulescu, Die Zustandsgleichung der Oberfläche. S. 48—56.

H. E. Hollmann, Ein Gegentaktozillator für Elektronenschwingungen.
S. 56—63.

Besprechungen:

A. S. Eve und D. A. Keys, Applied Geophysics. S. 64.

F. Raaz, Sphärische Trigonometrie. S. 64.

P. Debye, Polare Molekeln. S. 64.

Personalien. S. 64.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat

Quarz

Flußspat

Gips u. Glimmer

Steinsalz

Glas

B. Halle Nachfl.

Optische Werkstätten

Berlin-Steglitz



Überragend

sind unsere überall bekannten
aschefreien Filter Nr. 589 und 590.

Mit unseren

Rundfiltern

Faltenfiltern

Extraktionshülsen

Filtrirpapieren in Bogen

bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für
jedes Laboratorium.

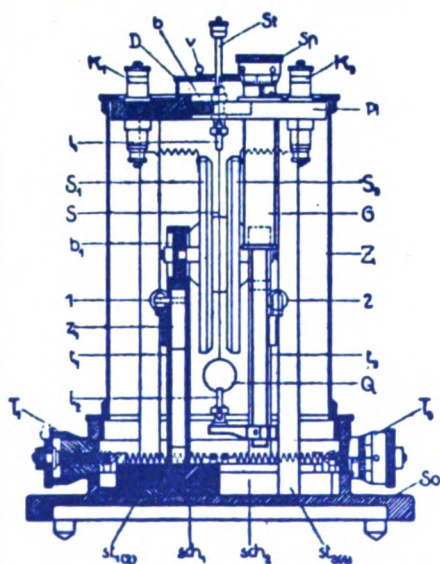
*Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden
Interessenten, versenden wir kostenfrei.*

Carl Schleicher & Schüll

DÜREN, Rheinland

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

M Ü N C H E N



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170.

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvano-
meter und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über
einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. I

I. Januar 1930.

Redaktionsschluß für Nr. 3 am 10. Januar 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

W. Finkelburg, Kontinuierliche Gasspektren. S. 1.

Originalmittellungen:

J. Tröger, Die Schallaufnahme durch das äußere Ohr. S. 26.

N. Barbulescu, Die Zustandsgleichung der Oberfläche. S. 48.

H. E. Hollmann, Ein Gegentaktozillator für Elektronenschwingungen. S. 56.

Besprechungen:

A. S. Eve u. D. A. Keys, Applied Geophysics. S. 64.

F. Raaz, Sphärische Trigonometrie. S. 64.

P. Debye, Polare Molekeln. S. 64.

Personalien. S. 64.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Kontinuierliche Gasspektren.

Von W. Finkelburg.

1. Einleitung.
2. Atom-Grenzkontinua.
3. Molekül-Grenzkontinua und Prädissoziationsspektren.
4. Die Halogenkontinua.
5. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum.
6. Die Quecksilberspektren.
7. Die kontinuierlichen Spektren der Kometen und der Sonnenkorona.
8. Temperatur- und Druckkontinua.

1. Einleitung.

Zu den Spektren leuchtender Gase und Dämpfe gehört außer den Linien- und Bandenspektren noch die Gruppe der kontinuierlichen Gasspektren, und angesichts des hohen Standes der Linien- und Bandenspektroskopie ist es eigentlich erstaunlich, wie wenig wir, abgesehen von einigen Einzelgebieten, über die den beiden genannten sicher nahe verwandten kontinuierlichen Gasspektren wissen.

Und doch begegnen diese neben den Linien- und Bandenspektren dem Spektroskopiker bei fast allen seinen Untersuchungen, sei es als wohlausgebildete und lichtstarke, über weite Spektralbereiche sich ausdehnende Spektren wie bei starken Entladungen in Gasen von hohem Druck, beim Unterwasserfunken und bei manchen Flammen, sei es als oftmals störender kontinuierlicher Untergrund bei den verschiedensten Entladungsarten, sei es als kontinuierliche Schwänze anschließend an die Konvergenzstellen von Linien- und Bandenserien, oder als verschwommene und verbreiterte Linien, Banden und Bandengruppen. Noch öfter aber begegnen die konti-

nuierlichen Gasspektren dem Astrophysiker, setzen sich doch — ganz abgesehen von den im wesentlichen kontinuierlichen Spektren der Kometen — die Spektren all der glühenden Gaskugeln, wie sie unsere Sonne und die Fixsterne darstellen, zusammen aus einem kontinuierlichen Emissionsspektrum — dem sog. Wärmespektrum — und den diesem meist in Absorption überlagerten Linien- und Bandenspektren, dienen dem Astronomen doch sogar die als „Farbenindizes“ gemessenen Intensitäten verschiedener Bereiche der kontinuierlichen Sternspektren als mit Erfolg verwandtes Mittel zur Bestimmung der Temperatur der Fixsterne.

An Bedeutung stehen also die kontinuierlichen Gasspektren den Linien- und Bandenspektren nicht nach, und nur die Schwierigkeit ihrer Untersuchung — Schwierigkeit von Intensitätsmessungen gegenüber Wellenlängenmessungen sowie übergroße Empfindlichkeit dieser Spektren gegen Änderung der Anregungsbedingungen — sowie vielleicht auch das Fehlen theoretischer Anregungen sind der Grund für unsere geringe Kenntnis dieses interessanten Gebiets.

Was bisher vorliegt, ist eine riesige Zahl von Einzelbeobachtungen und Spezialuntersuchungen, die teilweise bis in die Zeit der ersten Untersuchungen von Gasentladungen und Spektren von Flammen überhaupt zurückreichen, und die sich in neuerer Zeit im wesentlichen auf Festlegung von Anregungsbedingungen und auf Versuche der Deutung des Ursprungs eines einzelnen Spektrums beschränken, während umfassende Untersuchungen und besonders größere photometrische Meßreihen mit wenigen Ausnahmen völlig fehlen.

Der Zweck dieses Berichts ist es daher, das gesamte vorliegende Material an Untersuchungen einmal zusammenzustellen und daraus ein Bild unserer jetzigen Kenntnis des behandelten Gebiets zu geben. Mit Absicht wurde dabei der Rahmen des Berichts so weit gewählt, daß in ihm alles, was im Gebiet der Gasspektren nicht streng diskontinuierlich ist, mit behandelt werden konnte.

Der Bericht soll in erster Linie eine Einführung in das behandelte Gebiet und eine Hilfe bei weiterer Arbeit sein und wendet sich daher vorwiegend an den experimentellen Physiker. Deshalb wurde erstens Wert darauf gelegt, ein möglichst vollständiges Verzeichnis der sehr umfangreichen Literatur zu bringen, und zwar unter Berücksichtigung der dem Physiker meist wenig bekannten astronomischen und der oft recht interessanten, teilweise durchaus noch nicht überholten älteren Literatur.

Zweitens wurde, da der Raum für diesen Bericht sehr beschränkt war, die Besprechung der Unzahl der Theorien über die kontinuierlichen Spektren im Gegensatz zu den experimentellen Untersuchungen bei der Behandlung etwas eingeschränkt¹⁾, und das konnte ruhig geschehen, weil außer bei den Grenzkontinua kaum gesicherte und einwandfreie Theorien bestehen.

Drittens wurde aus den gleichen, oben angeführten Gründen die in den letzten Jahren wenig bearbeiteten Teile des gesamten Gebietes, vor allem die Gruppe der Temperatur- und Druckspektren, besonders ausführlich besprochen.

Das Bild, das dieser Bericht über die kontinuierlichen Gasspektren gibt, mußte leider ein durchaus uneinheitliches bleiben, weil, wie schon erwähnt, nur Untersuchungen einzelner Teilgebiete ohne jeden gegenseitigen Zusammenhang vorlagen.

Prinzipiell scheint die gesamte Frage gar nicht so schwierig: Kontinuierliche Spektren treten stets dann auf, wenn irgendwie ungequantelte Energie ausgestrahlt oder absorbiert wird, und wir haben beim Auftreten eines Kontinuums nur zu fragen, wo und warum gerade keine Quantelung vorliegt. Wir können dabei zwei Fälle unterscheiden:

1. Bei irgendwelchen Reaktionen, z. B. Vereinigung oder Trennung zweier Atome, Ionisation oder umgekehrt Anlagerung von Elektronen an Ionen und ähnlichen muß die vorhandene überschüssige oder die zu der Reaktion erforderliche Energie als kontinuierliches Spektrum emittiert oder absorbiert werden²⁾. Beispiele für derartige

1) Eine kurze Übersicht über die Theorien siehe Handb. d. Phys. Bd. XXI, Kap. 14 (R. Mecke).

2) Derartige Kontinua haben natürlich ein besonderes Interesse auch für die Chemie.

echte kontinuierliche Spektren werden wir bald kennen lernen.

2. Ist bei inneratomaren oder innermolekularen Emissions- oder Absorptionsvorgängen das Anfangs- oder Endniveau oder beide nicht fest definiert, „gequantelt“, so treten kontinuierliche Spektren auf. Ist insbesondere bei einem Molekül nur die Rotation ungequantelt, so wird aus jeder einzelnen Bande ein Kontinuum, und ein Bandenzug erscheint uns als bestehend aus einer Reihe kontinuierlicher, gleichmäßig nach einer Seite abgeschatteter Bänder, sind aber auch die die Stellung der einzelnen Banden festlegenden Kernschwingungszustände ungequantelt, so erscheint uns der ganze Bandenzug als einheitliches Kontinuum.

In diese beiden Klassen scheinen nicht hinein zu passen die kontinuierlichen Spektren, die von Gasen unter hohem Druck und bei sehr hohen Temperaturen ausgestrahlt werden. Trotzdem verdienen diese unser besonderes Interesse, weil sie bei der Klärung eines Problems mithelfen können, auf das kurz eingegangen sei.

Träger eines Linienspektrums ist ein Atom, Träger eines Bandenspektrums ein Molekül; das ist eine seit langem bekannte Tatsache, und die Atom- und Molekularphysik lehrt uns die Gesetze nach denen Emission und Absorption dieser Spektren vor sich geht, so daß wir über den Mechanismus dieser Vorgänge jedenfalls qualitativ gut unterrichtet sind. Nicht der Fall ist das bei einer andern Klasse von Spektren, die vielleicht deshalb nie mit den genannten zusammen erwähnt wird, nämlich den kontinuierlichen Spektren der glühenden festen Körper, deren Strahlung der des „schwarzen Strahlers“ nahe verwandt ist. Das Gesetz, das, für den schwarzen Strahler genau und für die glühenden festen Körper angenähert geltend, Emission und Energieverteilung dieses Spektrums regelt, wurde von Planck auf rein statistischem Wege gefunden, ohne daß damit — wie bei den Gesetzen über Emission und Absorption der diskontinuierlichen Spektren — etwas über die zugrunde liegenden atomaren Vorgänge gesagt wäre; diese scheinen vielmehr noch völlig in Dunkel gehüllt. So wie aber grundsätzliche Unterschiede zwischen festen und gasförmigen Körpern nicht bestehen, so müssen auch Übergänge vorkommen zwischen den dem Planckschen Gesetz gehorchenden Spektren fester Körper und den diesem widersprechenden, ganz andern Gesetzen gehorchenden Gasspektren, und vielleicht können gerade diese Übergänge uns helfen, Klarheit über den Mechanismus der noch ungeklärten Strahlung zu gewinnen. Die theoretisch ebenfalls noch nicht gedeuteten kontinuierlichen Emissionsspektren der Fixsterne bilden einen solchen Übergangsfall,

gelten doch nach den Untersuchungen der Astrophysiker auch im Innern der Sterne trotz der dort herrschenden hohen Drucke noch die idealen Gasgesetze, während die Intensitätsverteilung ihrer Spektren, wie wir sehen werden, schon weitgehend der eines festen glühenden Körpers ähnelt. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß wir in den experimentell untersuchten kontinuierlichen Temperatur- und Druckspektren einen weiteren solchen Übergang vor uns haben, wodurch dieser Gruppe eine größere Bedeutung zukäme, als man bisher glaubte.

Im folgenden werden nun, da eine bestimmte Reihenfolge der Behandlung der Erscheinungen durch innere Zusammenhänge nicht gegeben erscheint, zunächst die theoretisch im wesentlichen klaren Grenzspektren der Atome und Moleküle besprochen werden, daran anschließend die Prädissoziationsspektren, die kontinuierlichen Erscheinungen in den Spektren der Halogene, das Wasserstoffkontinuum, die Kontinua des Quecksilbers und der andern Metaldämpfe, die kontinuierlichen Spektren der Kometen und der Sonnenkorona und endlich die kontinuierlichen Temperatur- und Druckspektren.

Das Literaturverzeichnis am Schluß des Berichts ist alphabetisch geordnet; aus Gründen der Platzersparnis sind die Titel der Arbeiten nicht angegeben, dafür wurde aber der besseren Übersicht halber der untersuchte Gegenstand durch ein Stichwort in Klammern angegeben. Im Nachtrag zum Literaturverzeichnis sind einige versehentlich in dieses nicht aufgenommene ältere sowie die während der Drucklegung erschienenen neuesten Arbeiten aufgeführt.

2. Atom-Grenzkontinua.

Schon in seiner ersten, die moderne Atomphysik begründenden Arbeit (33) im Jahre 1913 wies Bohr darauf hin, daß sich an die Konvergenzstelle jeder Serie von Atomlinien ein Gebiet kontinuierlicher Emission bzw. Absorption anschließen müsse, und deutete auch gleich ein von Wood (296, 297) wenige Jahre vorher im Natriumspektrum gefundenes kurzes Kontinuum in dieser Weise.

Der Vorgang bei der Emission ist nach der anschaulichen Bohrschen Theorie folgender: Bei Übergängen eines Elektrons von verschiedenen hohen Energieniveaus auf ein niedrigeres werden die Energiedifferenzen beider Bahnen nach der bekannten Bohrschen Frequenzbedingung $h\nu = W_a - W_e$ als scharfe Spektrallinien emittiert, und die den Übergängen von sämtlichen höheren auf eine gemeinsame niedrigere Schale entsprechenden Spektrallinien bilden die Serie, die nach einer Grenze zu konvergiert. Die die Grenze selbst bildende Linie müßte also emittiert werden, wenn ein Elektron aus einer unendlich fernen Bahn auf das Grundniveau fällt.

Bohr machte nun gleich darauf aufmerksam, daß ein solches Einfangen eines Elektrons durch ein positives Ion mit einiger Wahrscheinlichkeit nur dadurch zustande kommen kann, daß ein freies bewegtes Elektron zufällig in den Anziehungsbereich eines ionisierten Elektrons gerät und nun auf das entsprechende tiefe Niveau fällt¹⁾. Bei diesem Vorgang wird aber nicht nur die Energiedifferenz der unendlich fernen Bahn und der Endbahn ausgestrahlt, sondern diese Energie ist noch vermehrt um den Betrag an kinetischer Energie, den das bewegte Elektron im Augenblick seines Einfangens besaß. Die die Emission regelnde Gleichung lautet also jetzt

$$W_\infty - W_e + \frac{1}{2} m v^2 = h \cdot \nu,$$

und da die Größe $\frac{1}{2} m v^2$ kontinuierlich veränderlich, also natürlich nicht gequantelt ist, wird sie auch in Form eines von der Grenze nach kürzeren Wellenlängen zu auftretenden Kontinuums ausgestrahlt. Da genau der umgekehrte Vorgang zu einem Grenzkontinuum in Absorption führt, folgt aus dieser einfachen Überlegung also, daß beim Einfangen eines Elektrons durch ein positives Ion ein Grenzkontinuum in Emission, bei Ionisation eines Atoms ein solches in Absorption auftreten wird.

Auf Grund der Bohrschen Vorstellungen wurde die exakte, formelmäßige Festlegung dieser Vorgänge in den folgenden Jahren von Debye (56), Epstein (69) und Ladenburg (161) durchgeführt, während nach den neuen wellen- und quantenmechanischen Methoden Born, Heisenberg und Jordan (40), Fues (89), Oppenheimer (215), Sugiura (268) sowie Epstein und Muskat (70) die Frage behandelt haben. Es stellte sich dabei heraus, daß die Intensität des Grenzkontinuums eine direkte Fortsetzung der abfallenden Intensitätskurve der Serie selbst darstellen muß. Sehr eindrucksvoll und schön ist die Darstellung des Grenzkontinuums nach den Methoden der Schrödingerschen Wellenmechanik, indem sich dabei ergibt, daß die das Wasserstoffproblem darstellende Schrödingersche Differentialgleichung nur für bestimmte, diskrete, negative Eigenwerte Lösungen besitzt, dagegen für jeden beliebigen positiven Eigenwert, wodurch sich klar die Tatsache ausdrückt, daß das Elektron sich nur auf bestimmten gequantelten Ellipsenbahnen, dagegen auf jeder beliebigen Hyperbelbahn bewegen kann.

¹⁾ Einzelheiten s. den ausführlichen Bericht von Seeliger (250).

Im Laboratorium beobachtet wurden Serierengrenzkontinua bis jetzt bei den Alkalien Natrium, Kalium und Cäsium, sowie beim Helium und Wasserstoff. Wood (296, 297), Harrison (106) und Trumpy (274) haben die *Na*-Serierengrenzkontinua in Absorption beobachtet, Holtsmark (125) die des *Na* und *K*, die beiden letzteren auch den kontinuierlichen Grenzübergang der Intensität, den die Theorie fordert, festgestellt. Mohler (190) konnte in einer besonders konstruierten Röhre die Grenzkontinua von *K* und *Cs* auch in Emission beobachten. Paschen (217) fand in der Glimmschicht im Innern einer zylindrischen Kathode bei nicht zu geringem Heliumdruck eine Verstärkung und Verbreiterung der letzten Serienlinien mit anschließendem Grenzkontinuum. Besonders auffallend war, daß Paschen hierbei eine aus der Astronomie schon längst bekannte Erscheinung bestätigen konnte, daß nämlich das Grenzkontinuum nicht genau an der Serierengrenze beginnt, sondern schon früher, daß also zwischen den letzten Linien schon deutlich ein kontinuierlicher Grund sichtbar ist. Die gleiche Erscheinung beobachtete Herzberg (116, 117, 118), dem es als erstem gelang, das an die Grenze der Balmerreihe sich anschließende Grenzkontinuum durch sehr sorgfältiges Experimentieren in der elektrodenlosen Ringentladung in Emission zu erhalten. Seine in (118) reproduzierten Aufnahmen zeigen die Balmerreihe bis zu sehr hohen Gliedern und sehr schön auch den stetigen Übergang der Intensität; auf der Photometerkurve ist das Übergreifen des Kontinuums über die Grenze sehr deutlich zu verfolgen. Eine eindeutige Erklärung der Erscheinung steht leider noch aus. Die Ansicht von Ornstein und Minnaert (216), daß der Effekt nur durch die Häufung der Linien, die immerhin eine merkliche Breite haben, vorgetäuscht sein könnte, darf bei Berücksichtigung der gesamten Beobachtungen als widerlegt gelten. Paschen und Herzberg stimmen darin überein, daß vermutlich in irgendeiner Form ein Starkeffekt, hervorgerufen durch Ionen wie auch neutrale Atome, an dem Effekt beteiligt sein muß, und namentlich Herzbergs Ansicht, nach der die beobachtete Linienverbreiterung durch den Starkeffekt der Atome, der kontinuierliche Grund zwischen den Linien dagegen durch einen Starkeffekt der Ionen hervorgerufen sein könnte, verdient als Arbeitshypothese Beachtung.

Es wurde schon erwähnt, daß das Wasserstoffgrenzkontinuum in der Astronomie eine besondere Rolle spielt. Schon lange vor der Entdeckung der Grenzkontinua im Laboratorium fand Evershed (76) anlässlich der Sonnenfinsternis im Jahre 1898 im Spektrum der Protuberanzen und der Chromosphäre ein bei

3668 A.E. beginnendes ins Ultraviolett reichendes Kontinuum in Emission, das er wegen seines scheinbaren Zusammenhanges mit den Balmerlinien richtig dem Wasserstoff zuschrieb, und stellte damit gleichzeitig als erster das Übergreifen des Grenzkontinuums über die bei 3647 A.E. liegende Serierengrenze fest. Zur selben Zeit berichten William und Lady Huggins in ihrem „Atlas of representative stellar spectra“ (133) über die Tatsache, daß sich bei den Wasserstoffsternen an das Ende der in Absorption auftretenden Balmerreihe ein meist schon bei 3700 A. E. beginnendes Gebiet kontinuierlicher Absorption anschließt, ein Effekt, der auf zahlreichen ihrer sehr schönen Aufnahmen ins Auge fällt. Erst zwanzig Jahre später machte Hartmann (111) erneut auf diese Erscheinung aufmerksam und gab damit den Anstoß zu weiterer Untersuchung und der Feststellung, daß man es hier wirklich mit dem Balmergrenzkontinuum zu tun hatte. Vor allem war es Wright (303—307), der die Frage eingehend untersuchte und nicht nur die früheren Beobachtungen an den *A*-Sternen und der Chromosphäre der Sonne bestätigte, sondern das Kontinuum in Emission schwach auch bei den meisten planetarischen Nebeln auffand, wo es bei 3652 A.E. kurz vor der Serierengrenze beginnt und sich sehr gleichmäßig bis weit ins Ultraviolett erstreckt, ein Zeichen dafür, daß in diesen sehr heißen Nebeln geringer Dichte Elektronen hoher Geschwindigkeit die Möglichkeit zur Wiedervereinigung geben. Bei den *A*-Sternen hat Ch'ing Sung Yü (48) die Grenzkontinua quantitativ untersucht, und zwar bei sämtlichen *A*-Sternen heller als vierter Größe. Mit der sehr genauen photometrischen Arbeit konnte er sämtliche hier mitgeteilten Beobachtungen — auf die Einzelheiten der Arbeit kann nicht eingegangen werden — exakt bestätigen. Auf Grund Eddingtonscher Anschauungen hat endlich Johnson (142, 143) theoretisch die Möglichkeiten des Auftretens kontinuierlicher Grenzspektren in Emission untersucht, indem er unter Berücksichtigung von Gravitation und Strahlungsdruck sowie elektrostatischen Kräften sehr ausführlich die Wahrscheinlichkeit einer Wiedervereinigung positiver Ionen mit schnell bewegten Elektronen in den äußeren Schichten von Sternen und besonders in planetarischen Nebeln diskutierte.

3. Molekül-Grenzkontinua und Prädissoziationsspektren.

Eine dem Atomgrenzkontinuum nahe verwandte Erscheinung tritt, gesichert allerdings nur in Absorption, auch bei Molekülspektren auf. Beim Atom erschien ein Grenzkontinuum, wie erinnerlich, in Absorption, wenn einem Elektron

im Atom durch ein Lichtquant ein Energiebetrag zugeführt wurde, der die Energie des höchstmöglichen Quantenzustands des Elektrons überstieg, das Elektron daher ganz aus dem Atomverband entfernte und so Ionisation herbeiführte.

Beim Zusammenstoß eines Lichtquants mit einem Molekül wird dessen Energie nun nicht nur in Elektronenenergie, wie beim Atom, sondern auch in Kernschwingungsenergie des Moleküls umgesetzt, und sobald der zugeführte Energiebetrag den Höchstwert der Kernschwingungsenergie des Moleküls überschreitet, muß diesmal Dissoziation des Moleküls in seine Atome oder bei komplizierten Molekülen in Atomkomplexe erfolgen. Der Überschuß der durch das Lichtquant zugeführten Energie über die Dissoziationsenergie wird dabei den auseinanderfliegenden Atomen als kinetische Energie mitgegeben und äußert sich durch ein an die Konvergenzstelle des Bandenzuges sich anschließendes Grenzkontinuum. Sobald aber ein solches Grenzkontinuum auftritt, ist die Bandenkonvergenzstelle selbst genau zu messen, und da deren Frequenz ν , multipliziert mit dem Planckschen Wirkungsquanten h , natürlich gleich der Dissoziationsenergie des Moleküls ist, haben wir hier eine schöne Methode zur exakten Bestimmung von Dissoziationsenergien, die häufig mit Erfolg angewendet wird. Da die Molekülgrenzkontinua im wesentlichen stets gleichartig sind, da sie ferner in den zusammenfassenden Darstellungen der Bandenspektren¹⁾ wegen ihrer eben dargelegten Bedeutung recht ausführlich beschrieben sind, können wir uns hier auf einige kurze Bemerkungen beschränken.

Dymond (67) und Franck (80) dürften wohl als erste die eben geschilderte, richtige Bedeutung der Bandengrenzkontinua erkannt haben. Letzterer unterschied aber bei Molekülen noch echte und unechte Bindung, und nahm an, daß die Dissoziation infolge übererregter Kernschwingung nur bei unecht gebundenen Molekülen vorkommen könne, bei denen die einzelnen Atome mit ihren Elektronen zusammen bleiben und die Bindung daher schwach ist. Bei echter Bindung dagegen, bei der alle Elektronen des Moleküls um eine gemeinsame Kerngruppe kreisen und durch die daher ein viel festeres Molekül bestimmt ist, sollte eine viel kompliziertere Dissoziation stattfinden. Doch Witmer (293) wies nach, daß auch Moleküle mit echter Bindung in der geschilderten Weise dissoziieren könnten, wie denn überhaupt nach unserer jetzigen Kenntnis eine so krasse Unterscheidung nicht mehr am Platze sein dürfte. Von den vielen

Fällen, in denen Molekülgrenzkontinua festgestellt worden sind, sollen hier nur die Beobachtungen von Birge und Sponer (25), Dieke und Hopfield (58) sowie Hopfield (127) erwähnt werden, die in den ultravioletten Absorptionsspektren von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff die in der Gegend von 1000 A.E. liegenden Grenzkontinua auffanden, die die Dissoziation der im Grundzustand befindlichen Moleküle anzeigen.

Die Intensität der Molekülgrenzkontinua fällt im allgemeinen von der Bandenkonvergenzstelle zum Ende des Kontinuums hin gleichmäßig ab. Auf eine Ausnahme dieser Regel bei den Halogenen kommen wir in Abschn. 4 noch zu sprechen. Kürzlich hat nun Condon (312) auf rein theoretischem Wege gezeigt, daß unter besonderen Umständen auch eine wellenförmige Intensitätsverteilung möglich sein müßte, wenn nämlich beim Hinzutreten eines Elektronensprunges die Minima der in üblicher Weise gezeichneten Potentialkurven des Anfangs- und Endzustandes nicht übereinander liegen, sondern gegeneinander versetzt erscheinen. Ein gesicherter Fall Condonscher Intensitätsverteilung ist bisher nicht bekannt, da in Zweifelsfällen auch stets eine infolge Prädissoziation (s. unten!) verwaschene Kernschwingungsstruktur zur Erklärung herangezogen werden kann.

Wir haben bisher den meist auftretenden Fall behandelt, daß das Molekül bis an die „Zerreißgrenze“, die Bandenkonvergenzstelle hin streng gequantelte Kernschwingungen und Rotationen ausführt und erst dann plötzlich unter Absorption des Kontinuums dissoziiert.

Henri und seine Mitarbeiter haben nun aber in zahlreichen Arbeiten (112, 113, 114, 115, ferner Rosen: 241, 242) gezeigt, daß sowohl bei der Rotation wie bei der Kernschwingung ein Zustand vorkommen kann, den sie „Prädissoziation“ nennen, und der einen Übergang von den streng gequantelten Zuständen zur Dissoziation darstellt. Bei diesen Prädissoziationsspektren erscheint zunächst nur die Rotation ungequantelt, d. h. die Rotationslinien jeder Bande werden immer diffuser, ja sie können geradezu verschwinden, so daß jede einzelne Bande nur als gleichmäßig abgeschattiertes, kontinuierliches Band erscheint. Man spricht dann wohl auch von diffusen Bandenspektren. Weiterhin kann dann auch noch die Kernschwingung selbst ihre scharfe Quantelung verlieren, so daß ein ganzer Bandenzug schließlich in ein einziges Kontinuum entarten kann. Für alle Einzelheiten dieser noch durchaus nicht aufgeklärten, mehr in das Gebiet der Bandenspektroskopie gehörigen Erscheinungen, von denen die von Bonhoeffer und Farkas (37) beschriebenen als gut gesichert

1) Handb. d. Phys. Bd. XXI, Kap. 12, Abschn. G (Mecke); ferner: R. Mecke, „Bandensp. u. ihre Bedeutung für d. Chemie“, Berlin 1929, S. 48 ff.

gelten können, muß auf die angeführten Originalarbeiten verwiesen werden.

4. Die Halogenkontinua.

Zu den sehr unbefriedigenden Kapiteln unseres Gebiets gehören die Spektren der Halogene, obwohl hier die Erscheinungen zunächst viel einfacher zu liegen scheinen als bei andern, später zu beschreibenden Gruppen.

Zu unterscheiden haben wir bei den Halogenen zwischen den zahlreichen Erscheinungen, die trotz mancher Schwierigkeiten unzweifelhaft in das Gebiet der Molekülgrenzkontinua gehören und auf die wir noch mit einem Wort zurückkommen wollen, und zwischen den kontinuierlichen Bändern, die mit den Grenzkontinua nichts zu tun haben. Diese eigentlichen Halogenkontinua, von Konen (156) 1898 zuerst beim Jod entdeckt, wurden später von Liveing (180), Franck und Wood (86), Mc. Lennan (172, 173), Wood und Meyer (301), und besonders Steubing (261, 262, 263) untersucht, während von den Arbeiten aus neuerer Zeit als besonders wichtig die von Gerlach und Gromann (97, 98, 99) sowie die von Oldenberg (207, 208, 209) erwähnt seien.

Nach diesen Untersuchungen existieren in jedem Halogenspektrum zwei Kontinua mit scharfer langwelliger Grenze, und zwar je ein kurzes Band von etwa 100 A.E. Ausdehnung und je ein schwächeres, breites, von einer scharfen Grenze aus über das schmale Band hinweg ins ferne Ultraviolett reichendes Kontinuum. Die Grenzen verschieben sich mit wachsender Ordnungszahl des Halogens nach längeren Wellen zu; ihre ungefähren Werte (nach 99) sind:

Cl	3180	2610—2500
Br	4200	2930—2800
I	4800	3460—3350

Gerlach und Gromann (97, 98, 99) haben diese auch von Ludlam und West (183) in Emission gefundenen Kontinua beim Jod näher untersucht und fanden, daß das langwellige Band im hochdissoziierten Joddampf verschwindet, also sicher dem Molekül angehört, während das kurzwellige Band, das auch elektrisch anregbar ist, noch bei hohen Dissoziationsgraden bestehen blieb, ja auch dann noch an Intensität zunahm, als die Jodbanden verschwanden und bereits Bogen- und Funkenlinien auftraten. Der Einfachheit halber wollen wir die übrigen experimentellen Einzelheiten, soweit sie wesentlich sind, in der Reihenfolge besprechen, in der sie bei der Diskussion der Theorien gefunden wurden, und hier gleich mit der Deutung dieser Kontinua beginnen, wobei wegen der besonderen Deutungs-

schwierigkeiten auch die älteren, widerlegten Theorien mitbehandelt werden sollen. Die erste begründete Theorie stammt wohl von Franck (79), der 1921 folgerte, daß wegen einer Analogie zum Atomgrenzkontinuum bei den Halogenen besondere Kontinua auftreten müßten, für die er den Namen „Elektronenaffinitätsspektrum“ prägte. Denn wie ein Atomgrenzkontinuum entsteht, wenn ein kinetische Energie besitzendes Elektron von einem positiven Atomion eingefangen wird, so muß ein ähnliches Kontinuum auftreten, wenn an ein elektrisch neutrales, aber elektronegatives Atom ein Elektron sich anlagert. Ebenso wie das Atomgrenzkontinuum muß dieses Elektronenaffinitätsspektrum eine langwellige Grenze haben, und Franck glaubte, daß das Jodkontinuum bei 4800 A.E. die gesuchte Erscheinung sei. Aber Gerlach und Gromann (98) wiesen darauf hin, daß dieser Ansicht mehrere Beobachtungsstatistiken widersprächen, nämlich erstens die Tatsache, daß das Band bei 4800 A.E., wie schon erwähnt, im hochdissoziierten Dampf verschwindet, während das Elektronenaffinitätsspektrum als dem Atom zugehörig dort sehr intensiv sein müßte, ferner daß dieses Kontinuum kein kurzes Band ist, wie das erwartet werden mußte, sondern ein sicher bis 2200 A.E. reichendes Kontinuum mit überlagerten diffusen Bandengruppen, deren erste gerade bei 4800 zu liegen und das Maximum zu bedingen scheint. Gerlach und Gromann deuten dagegen das Band 3460 A. E. auf Grund seiner erwähnten Eigenschaften als Elektronenaffinitätsspektrum und berechnen daraus die Elektronenaffinität des Jods zu 81,8 cal/Mol, ein Wert, der mit den nach ganz anderen Methoden gefundenen auffällig gut übereinstimmt. Doch in einer im bezug auf Experiment wie Diskussion gleich ausgezeichneten Arbeit weist Oldenberg (208) nach, daß auch das kurzwellige Band nicht als Elektronenaffinitätsspektrum gedeutet werden könne. Für die eingehende Begründung dieser Behauptung muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden, erwähnt sei nur, daß Oldenberg in dem fraglichen Kontinuum, das sehr intensiv bei Fremdgaszusatz erscheint, unter bestimmten Bedingungen eine deutliche Kernschwingungsstruktur feststellte. Die Frage, bei welchem Prozeß denn das fragliche Kontinuum entstehen soll, glaubt Oldenberg beantworten zu können: es soll sich um das Vereinigungsspektrum handeln, das bei dem Vorgang

$$J^+ + J^- = J_2 + h \cdot \nu$$

auftritt. Die Beweisführung erscheint klar: Die Intensitätszunahme bei steigendem Dissoziationsgrad zeigt an, daß wenigstens der Anfangs- oder der Endzustand dem Atom angehören müssen,

die neu gefundene Struktur weist darauf hin, daß der andere Zustand dem Molekül, und zwar wegen der Größe der Kernschwingungsfrequenz ($\Delta\nu \sim 95 \text{ cm}^{-1}$) dem angeregten Molekül, zuzuschreiben ist. Aus der stetigen Intensitätsverteilung der langen Reihe von Kernschwingungsquanten schließt Oldenberg nun auf ein Wiedervereinigungsleuchten, und zwar kommt hier, wie nachgewiesen wird, nur der Vorgang $J^+ + J^- \rightarrow J_2$ in Frage, für den auch die beobachtete Kernschwingungsstruktur sich verstehen läßt. Auf alle Einzelheiten dieser ausdrücklich als „Versuch“ bezeichneten Deutung kann nicht eingegangen werden. Erwähnt sei noch, daß Oldenberg die langwelligen Kontinua (4800 A.E. bei Jod) auf Druckverbreiterung von Banden zurückführen will. In grundsätzlich anderer Weise sucht Steubing (263) die kurzwelligen Halogenkontinua zu erklären; er denkt nämlich an eine Art von Zerfall und Regeneration des äußeren Elektronenrings unter dem Einfluß mechanischer und elektromagnetischer Kräfte, wobei die Lage der langwelligen Grenze gegeben sein soll durch die vom Rumpf auf die Schale ausgeübte Kraft.

Eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien ist z. Zt. noch nicht möglich, und die Kompliziertheit des Problems wird noch vergrößert durch eine Arbeit von Pringsheim und Rosen (227), die in der Jodfluoreszenz eine Reihe noch ungedeuteter Banden gefunden haben, die mit den kontinuierlichen Bändern in Zusammenhang zu stehen scheinen.

Noch kurz erwähnt werden muß eine eigenartige Erscheinung bei den Molekülgrenzkontinua der Halogene, die in Absorption namentlich von Kuhn (160) eingehend untersucht worden sind. Dieser fand dabei, daß die Intensitätsmaxima in den Spektren überraschend weit im Kontinuum liegen, und zwar beim Jod 400, beim Brom 900 und beim Chlor sogar 1400 A.E. von der Bandenkonvergenzstelle entfernt. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß „in der Reihenfolge J , Br , Cl eine immer stärkere Übertragung von Schwingungsenergie bei Lichtanregung stattfindet“ (160). Interessant ist ferner, daß bei den Halogenen — mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit jedenfalls — Molekülgrenzkontinua auch in Emission beobachtet worden sind, oder mit anderen Worten Rekombinationsspektren, die durch die Formel $X + X' = X_2 + h\nu$ darstellbar sind. In dieser Weise deuten nämlich Kondratjew und Leipunsky (154, 155) sowie Urey und Bates (275) die von ihnen in erhitzten Dämpfen und Flammen von Halogenen gefundenen kontinuierlichen Emissionsspektren, und auch ein von Siracusano (252) im Bromdampf bei elektrodenloser Ring-

entladung gefundenes Kontinuum kann wohl als Wiedervereinigungsspektrum gedeutet werden.

Ebenso wie die Spektren der Halogene selbst zeigen auch die der Halogenide in Absorption zahlreiche kontinuierliche Erscheinungen, die jedoch heute wohl sämtlich — trotz der abweichenden Ansicht von v. Angerer und Müller (12) — als Molekülgrenzkontinua angesprochen werden können. Die einzige Ausnahme scheint ein bei Bestrahlung eines Jod-Stickstoff-Gemischs mit ultravioletttem Licht auftretendes Kontinuum bei 5100 A.E. zu bilden. Dieses 200 A.E. breite, doppelt abschattierte kontinuierliche Band ist nach Oldenberg (208) als Photochemilumineszenzerscheinung anzusehen. Von den übrigen Halogenverbindungen, bei denen Kontinua beobachtet wurden, sind vor allem die Alkalihalogenide, die Halogenide der Metalle Ag , Hg , Cd , Zn und Pb , sowie die Halogenwasserstoffe zu nennen. Die Kontinua der Alkalihalogenide untersuchten zuerst A. Müller (197) und v. Angerer und A. Müller (12), die die Elektronenaffinität zur Erklärung der beobachteten Grenzen heranzogen. Franck, Kuhn und Rollefson (85), sowie Hogness und Franck (123) erklärten dann in der in Abschnitt 3 beschriebenen Weise die Kontinua als Anzeichen von Dissoziation infolge übererregter Kernschwingung und untersuchten alle Einzelheiten der Erscheinung. Nach dem der Wiedervereinigung entsprechenden Kontinuum in Emission suchte bei den Alkalihalogeniden Kondratjew (153) ohne Erfolg; es scheint eine statistische Wahrscheinlichkeit dafür zu sprechen, daß diese Rekombination strahlungslos vor sich geht.

Eingehend untersucht wurde die optische Dissoziation an den Silberhalogeniden von Franck und Kuhn (83, 84). Diese fanden neben der stets vorhandenen Bandenabsorption bei AgJ auch ein starkes, bei $AgBr$ ein schwaches Kontinuum, während bei $AgCl$ unter den gleichen Versuchsbedingungen kontinuierliche Absorption nicht mehr nachweisbar war. Nach den Untersuchungen von Franck und Kuhn entspricht dem Kontinuum die Dissoziation in ein normales Silber- und ein angeregtes Halogenatom, und da die Wahrscheinlichkeit des Elektronensprunges im Halogenatom vom Jod über Brom zum Chlor kleiner wird, ist die erwähnte abnehmende Intensität der entsprechenden Kontinua ohne weiteres verständlich. An den dreiatomigen Halogeniden $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 , CdJ_2 , ZnJ_2 und PbJ_2 hat Terenin (273) die Dissoziation bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht untersucht und schließt auf Dissoziation in ein normales Metallatom und ein angeregtes Halogenmolekül unter Absorption von Banden und Grenzkontinua. Bei den Halogenwasserstoffen endlich haben Bonhoeffer

und Steiner (38) bei HJ und Leifson (168) bei HCl im Ultraviolett liegende kontinuierliche Absorptionsspektren gefunden, und die Deutung von Bonhoeffer und Steiner als Zeichen primärer Dissoziation der Moleküle kann nach dem vorher Erwähnten wohl kaum in Zweifel gezogen werden, obwohl merkwürdigerweise die zu den Kontinua gehörigen Banden bisher nicht gefunden werden konnten. Wohl aber stimmt der aus der langwelligen Grenze des Kontinuums berechnete Wert der Dissoziationsenergie von HJ sehr schön.

Zusammenfassend kann über diesen Abschnitt also gesagt werden, daß die kontinuierlichen Erscheinungen in den Spektren der Halogenverbindungen weit besser bekannt sind als die der Halogene selbst, für deren endgültige Deutung ein *experimentum crucis* noch gefunden werden muß.

5. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum.

Unter allen kontinuierlichen Gasspektren nimmt das des ersten Elements im periodischen System, das des Wasserstoffs, eine Sonderstellung ein. Diese liegt nicht nur darin begründet, daß das kontinuierliche Wasserstoffspektrum zu den auffallendsten spektralen Erscheinungen in Geißleröhren überhaupt gehört, sondern der Gedanke, durch eine einwandfreie Erklärung der merkwürdigen Erscheinung auch prinzipiell einen Schritt vorwärts zu kommen, hat wesentlich dazu beigetragen, daß gerade dieses Spektrum das Objekt zahlreicher experimenteller wie theoretischer Untersuchungen geworden ist. Absehen wollen wir in diesem Abschnitt natürlich von dem an die Grenze der Balmerreihe sich anschließenden Kontinuum, dem in Abschnitt 2 schon ein breiter Raum gewidmet wurde, und wollen uns nur mit dem gewöhnlich als „Molekülkontinuum“ bezeichneten Spektrum befassen, das, meist von etwa 5000 A.E., unter besonderen Bedingungen aber sogar vom rot bis ins ferne Ultraviolett reichend, bei nicht zu geringem Druck in allen wasserstoffgefüllten Spektralröhren auftritt.

Plücker und Hittorf (223) haben wohl als erste 1865 dieses Spektrum in Geißleröhren bei über 60 mm Druck gefunden, Wüllner (308) bestätigt die Beobachtung und findet, daß dieses Kontinuum unterhalb 2 mm Druck verschwindet, daß aber unter 0,1 mm ein neues Kontinuum, bestehend aus fünf Feldern im Grünen, auftreten soll. Da Wüllner aber stets Hg in seinen Röhren gehabt hat — er stellte sich nach dem Barometerprinzip sein Vakuum her — darf auf diese Mitteilung wohl kein zu großes Gewicht gelegt werden. Himstedt und v. Dechend (121), Watson (285) sowie Wendt und Wetzel (286)

beobachteten später das Kontinuum, worauf Stark (256) als erster nachweist, daß wirklich der Wasserstoff und nicht irgendeine Verunreinigung der Träger dieses vom Blaugrün bis zum Ultraviolett reichenden Kontinuums ist. Von Lau (165) wurde dieser Befund zwar später noch einmal in einer Mitteilung bestritten, nach der das Kontinuum in gut getrockneten Röhren nach längerem Betrieb nicht mehr auftreten sollte und daher nicht dem Wasserstoff angehören könne, doch Bay und Steiner (23), Herzberg (118) und Oldenberg (210) widerlegten Laus Beobachtung durch äußerst exakte Versuche, so daß an der Tatsache, daß der Wasserstoff Träger dieses Kontinuums ist, kein Zweifel mehr besteht. Daß das Spektrum sich mit fast gleicher Intensität bis ins äußerste Ultraviolett erstreckt und bei etwa 1680 A.E. genau an der Stelle verschwindet, wo das ultraviolette Bandenspektrum des Moleküls beginnt, fand Levis (175, 176) und bestätigte Hopfield (126), doch scheint der Tatsache des Abschneidens bei 1680 A.E. deshalb keine zu große Bedeutung beizumessen zu sein, weil die anschließenden dichten Banden eine weitere Beobachtung des Kontinuums, auch wenn es weiter bestände, verhindern würden. Stark (256) stellte weiter fest, daß das Kontinuum am intensivsten von langsamen Kathodenstrahlen (Geschwindigkeit kleiner als 15 Volt) angeregt wird, er entdeckte auch zusammen mit Görcke und Arndt (257) die merkwürdige, eine Erklärung fordernde Tatsache, daß im Spektrum von Wasserstoffkanalstrahlen ein starkes, von 3600 bis zum Ultraviolett reichendes Kontinuum mit einem von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit unabhängigen Maximum bei 2400 A.E. auftritt, dagegen kein oder nur ein kaum feststellbares Kontinuum im Sichtbaren. Stark, Görcke und Arndt stellten weiter fest, daß Wasserstoffkanalstrahlen in Sauerstoff die gleiche Erscheinung zeigen, dagegen nicht Stickstoffkanalstrahlen in Wasserstoff. Die Bemerkung Starks, daß diesem ultravioletten Kanalstrahlenspektrum die auf den Wasserstoffsternen gefundenen Absorptionskontinua entsprächen, beruht auf einem Irrtum; auf den betreffenden Sternen haben wir es, wie in Abschnitt 2 schon gezeigt wurde, mit ausgesprochenen Balmergrenzkontinua zu tun. Die Frage, ob das Starksche Spektrum ein besonderes Kontinuum darstellt, oder ob bei Kanalstrahlanregung lediglich im sichtbaren Gebiet ein starkes Minimum auftritt, das Wasserstoffspektrum aber vom Grün bis zum äußersten Ultraviolett ein einheitliches Ganzes darstellt, wurde von Seeliger und Pommerrenig (251) untersucht, die an verschiedenen Stellen, und zwar bei 2480, 2770, 3190 und 3560 A.E. stets

ein gleiches Verhalten des Kontinuums bei Anregungsänderungen feststellten. Dieselben Forscher bestimmten das Anregungspotential des Kontinuums zu 13—15 Volt gegenüber 18 Volt für das Viellinienspektrum und 27—30 Volt für das Balmerspektrum. Eine genauere Bestimmung des Anregungspotentials durch Kaplan (146) ergab den Wert 11.6 Volt; Kaplan weist in seiner Arbeit gleichzeitig noch einmal auf die Einheit des Spektrums bis zu der scharfen Grenze bei 1680 A.E. hin. Von zahlreichen Forschern ist das Wasserstoffkontinuum seitdem in besonderen Arbeiten untersucht, wie auch bei Versuchen über die anderen Wasserstoffspektren mit beobachtet worden. Holm und Krüger (124), Weth (288), Wood (299), Richardson und Tanaka (239, 240), Merton und Barrat (187), Horton und Davies (129, 130), Carst (45), Lemon (169, 170) sowie Lau (164) haben Beobachtungen mitgeteilt, die im wesentlichen die besprochenen Ergebnisse bestätigen. Crew und Hulburt (52, 53), die die verschiedenen Anregungsbedingungen untersuchten, verglichen das Spektrum mit dem des Unterwasserfunktens (s. Abschn. 8!), Gehrcke und Lau (95, 96) bestätigten die Kathodenstrahlanregungsversuche Starks; Horton und Davies (130), untersuchten das Kontinuum nach der Elektronenstoßmethode, Freeman (88) untersuchte seine Reproduzierbarkeit und verglich es spektralphotometrisch mit einer Wolframfadenlampe, während Jezewsky (140) den Einfluß von Hg-Dampf beobachtete. Für die Experimentalkunst waren die Arbeiten von Bay und Steiner (21, 23, 24) ein großer Fortschritt, in denen diese Mitteilungen über ganz neuartige, hochbelastbare Spektralröhren machen, die sich besonders gut zur Wasserstoffuntersuchung eignen. Oldenberg (210) stellte fest, daß Argonzusatz das Kontinuum auslöscht; das Starksche Kanalstrahlenkontinuum will er mit dem Grenzkontinuum identifizieren, weil das eigentliche Kontinuum stets einheitlich reagiert und daher das Minimum im Sichtbaren bei Kanalstrahlanregung nicht zu erklären wäre. Mit dieser Erklärung aber ist, worauf Herzberg (118) sehr richtig hinweist, die Intensitätsverteilung des Spektrums kaum zu vereinbaren. Takahashi und Hukamoto (270) untersuchten noch den Einfluß der Temperatur und fanden, daß Kühlung mit flüssiger Luft das Kontinuum gegenüber dem Viellinienspektrum und dem Balmergrenzkontinuum stärkt. Sehr eingehend werden alle Fragen des Wasserstoffkontinuums — auf die Theorien kommen wir noch zu sprechen — von Herzberg (116, 117, 118) untersucht und diskutiert. Herzberg beobachtet das Kontinuum in der elektrodenlosen Ringentladung und be-

stätigt die früheren Beobachtungen über sein Intensitätsverhalten bei Druckänderungen. Von der Balmerreihe erscheint das Kontinuum in der Röhre stets räumlich möglichst getrennt; während ersteres und das Grenzkontinuum in der Mitte der Röhre vorherrschten, trat das Kontinuum intensiv am Rande auf. Doch auch vom Viellinienspektrum zeigt das Kontinuum in verschiedenen Fällen eine weitgehende Unabhängigkeit, wogegen es sich sehr ähnlich verhalten soll wie die Fulcherbanden, die unter Umständen mit ganz anderer Intensität auftreten, als das übrige Viellinienspektrum. Herzberg stellt weiter fest, daß sich das Kontinuum selbst doch nicht immer in allen Teilen so gleichartig verhält, wie früher oft behauptet, daß vielmehr unter gewissen Bedingungen ein Minimum im Sichtbaren auftreten kann, und daß es durchaus möglich wäre, daß dieses besonders bei Kanalstrahlanregung hervorträte. Dieses öfters beobachtete Minimum kann nach Herzberg keinesfalls durch eine Überlagerung des ultravioletten Teils durch das Grenzkontinuum erklärt werden, letzteres soll vielmehr bei Untersuchung des gewöhnlichen Kontinuums völlig zu vernachlässigen sein¹⁾. Mit einem andern Ergebnis als Herzberg untersucht Hiedemann (120) die Frage der Gleichheit der Anregungsbedingungen von Fulcherbanden und Kontinuum. Hiedemann beobachtet die Spektren in der positiven Säule und im negativen Glimmlicht einer Außenelektrodenröhre. Durch Variation der Anregungsbedingungen gelang es ihm, bei 2 mm Druck im Glimmlicht nur Balmer-, Fulcher- und restliches Viellinienspektrum ohne eine Spur des Kontinuums zu erhalten, während er unter etwas anderen Bedingungen in der positiven Säule nur Kontinuum und Balmerlinien ohne eine Spur der Fulcherbanden fand, womit also ein, wenn auch geringer Anregungsunterschied zwischen Kontinuum und Fulcherbanden nachgewiesen war, der für die Theorie nicht unberücksichtigt bleiben darf. In allerletzter Zeit hat Brasefield (42) bei Untersuchungen über das Viellinienspektrum noch eine interessante Beobachtung gemacht. In Übereinstimmung mit dem bekannten Befund, daß die Intensität des Kontinuums bei geringem Druck stark zurückgeht, konnte er bei 0,08 mm Druck kein Kontinuum mehr feststellen, dagegen erhielt er auf zwei Aufnahmen bei allergeringstem Druck — 0.0005 und 0.0001 mm — wieder ein kontinuierliches Spektrum, allerdings nur zwischen 4150 und

1) Anmerkung bei der Korrektur: In einer neuen Arbeit finden Chalonge und Ny Tsi Zé (314) jedoch, daß bei stark kondensierter Entladung der Einfluß des Balmergrenzkontinuums die Intensitätskurve des gesamten Wasserstoffkontinuums wesentlich beeinflussen kann.

5300 A.E. mit einem Maximum bei 4500—4800 A.E., das somit, weil es nicht ins Ultraviolett reicht, von dem Kontinuum bei höherem Druck grundsätzlich verschieden sein muß. In guter Übereinstimmung hiermit steht eine Beobachtung von Herzberg (117). Dieser fand, daß bei den niedrigsten Drucken, bei denen in seiner Röhre keine elektrodenlose Ringentladung mehr zustande kam, doch noch von der Mitte der Röhre Kathodenstrahlen ausgingen, deren Spektrum ein deutliches von H_β bis H_γ reichendes Kontinuum mit Maximum in der Mitte zeigt. Obwohl die von Brasefield angegebenen Grenzen gegenüber Herzbergs Befund nach beiden Seiten vorgeschoben sind, kann an der Identität beider Erscheinungen wohl kaum ein Zweifel sein. Ob auch das schon erwähnte, von Wüllner (308) bei Drucken „unter 0,1 mm“ gefundene Kontinuum mit Strukturandeutung im Grünen hierher gehört, läßt sich bei der Unsicherheit seiner Versuchsbedingungen kaum entscheiden, doch dürfte es wahrscheinlicher auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Daß das Herzberg-Brasefieldsche Minimaldruckkontinuum sonst nicht öfter beobachtet worden ist, dürfte durch den äußerst geringen, dazu erforderlichen Druck und die dadurch bedingte geringe Lichtstärke zu erklären sein.

Bei der Besprechung der verschiedenen Hypothesen über den Ursprung des Wasserstoffmolekülkontinuums können wir uns, da nur wenig Gesichertes vorliegt, ziemlich kurz fassen. Eine gute Diskussion der älteren Deutungsversuche bringt Herzberg (118) in seiner schon öfter erwähnten Arbeit. Nachdem zunächst Franck (79) die Möglichkeit erwähnt hatte, das Kontinuum als Elektronenaffinitätsspektrum (s. Abschnitt 4!) anzusehen, stellten Schüler und Wolf (247, 248) die Hypothese auf, daß bei Wiedervereinigung neutraler Atome unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes das Kontinuum entstehen sollte. Da das Kontinuum aber über die von dieser Theorie geforderte langwellige Grenze bei 4800 A.E. hinausreicht, mußte zur Erklärung des langwelligen Teils wieder das Elektronenaffinitätsspektrum herangezogen werden. Auf Grund seiner Anregungsversuche kann Herzberg (118) in einleuchtender Weise experimentell diese Hypothese widerlegen. Auch die von Takahashi (269) aufgestellte modifizierte Hypothese, nach der das Kontinuum bei Rekombination eines angeregten und eines normalen Atoms entstehen soll, läßt sich jetzt kaum mehr aufrecht erhalten. In entgegengesetzter Weise wie die bisher erwähnten Forscher suchten Blacket und Franck (26) das Kontinuum zu erklären, nämlich als Zerfallsleuchten angeregter Moleküle, die bei diesem Vorgang in normale

Atome dissoziieren sollen. Auch gegen diese Hypothese bringt Herzberg schwerwiegende Gegengründe. Herzberg selbst nahm auf Grund seiner Untersuchungen an, daß H_2^+ -Ionen an der Emission beteiligt seien, die vielleicht nach der von Dorsch und Kallmann (60) vorgeschlagenen Formel $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$ stattfinden könnte. Doch auch gegen diese Hypothese sprechen verschiedene Gründe, die z. T. in der erwähnten Arbeit von Hiedemann (120) angeführt sind.

In durchaus neuartiger Weise haben kürzlich Winans und Stueckelberg (292) das Wasserstoffkontinuum zu erklären versucht. Auf Grund theoretischer Überlegungen hatten Heitler und London berechnet, daß das Wasserstoffmolekül außer dem bekannten 1^1S -Grundterm auch noch einen 1^3S -Grundterm besitzen müsse, dessen Potentialkurve aber kein Minimum zeigt und der folglich instabil ist. Winans und Stueckelberg (292) stellen nun die Hypothese auf, daß das Kontinuum bei Energieübergang von den höheren, gequantelten Triplett-Termen des Wasserstoffmoleküls zu diesem ungequantelten Triplett- 1^3S -Term emittiert werde. Wenn auch diese neue Theorie noch eingehender Prüfung besonders hinsichtlich des Intensitätsverhaltens des Kontinuums bedarf, so stellt sie doch zweifellos einen sehr interessanten Deutungsversuch dar, gegen den bisher stichhaltige Gegenargumente nicht vorgebracht werden konnten.

In Anlehnung an diese Theorie von Winans und Stueckelberg (292) schlägt nun Brasefield (42) vor, auch das Minimaldruck-Kontinuum, das er auf Grund der Anregungsbedingungen dem H_2^+ -Ion zuschreibt, durch einen analogen Übergang im H_2^+ -Ion zu erklären, so daß wir es hier mit einem direkten Parallellfall zum großen Wasserstoffkontinuum zu tun hätten.

6. Die Quecksilberspektren.

Eine Sonderstellung unter den kontinuierlichen Spektren nimmt als Vertreter der Metaldämpfe das Quecksilber ein. Seine eingehende Untersuchung verdankt es wohl hauptsächlich der Tatsache, daß es infolge seines niedrigen Siedepunktes von allen Metallen zum Experimentieren das geeignetste ist, und ohne allzusehr zu verallgemeinern, kann man wohl auch für die andern Metaldämpfe Erscheinungen erwarten, die von denen des Quecksilbers nicht grundsätzlich verschieden sind. Anzeichen dafür sind auch bereits vorhanden.

Die spektralen Erscheinungen im Quecksilberdampf, die im Rahmen dieses Berichts besprochen werden müssen, sind so zahlreich und verworren, daß der besseren Übersicht halber zunächst die einzelnen Kontinua und verwaschenen Banden-

gruppen aufgezählt seien. Die einzelnen Erscheinungen sind:

1. Ein breites Kontinuum im sichtbaren Gebiet mit Maximum bei 4850 A.E.;
2. ein ähnliches, doch nicht so ausgedehntes Kontinuum im nahen Ultraviolett mit Maximum bei 3300 A.E.;
3. ein schwacher Bandenzug im Gebiet 3100—2600 A.E., an den sich anscheinend anschließt
4. ein Kontinuum mit Maximum bei 2650 A.E.;
5. ein Kontinuum mit scharfer Kante bei 2540, nach längeren Wellen zu abgeschwächt;
6. ein ganz schmales Kontinuum beiderseits der Resonanzlinie 2537 A.E.;
7. ein schwacher, nur in Emission erscheinender Bandenzug 2482—2476 A.E.;
8. ein kräftiger Bandenzug zwischen 2350 und 2020 A.E., in Emission keine Struktur zeigend, wohl aber in Absorption; ferner diesem überlagert, aber wahrscheinlich von ihm unabhängig,
9. eine schmale Bande bei der Hg-Linie 2345 A.E.;
10. ein Kontinuum bei 1850 A.E.

Die angegebenen Grenzen sind, besonders bei den ausgedehnten Gebilden, nicht als starr anzusehen, verändern sich vielmehr je nach der Art der Anregung zum Teil recht erheblich.

Die ersten Beobachtungen über Quecksilberkontinua stammen aus dem Jahre 1890, in dem Warburg (284) in der positiven Säule einer Geißleröhre das Kontinuum Nr. 1 entdeckte, das im folgenden Jahr von Hartley (107) auch in der Quecksilberfluoreszenz festgestellt wurde, Beobachtungen, die in den folgenden Jahren von E. Wiedemann und G. C. Schmidt (290), Kalähne (145) sowie Hagenbach und Konen (102) bestätigt wurden. Stark (255) fand 1905, daß auch im Ultraviolett noch Kontinua vorkommen und dürfte somit jedenfalls der Entdecker des Kontinuums Nr. 2 sein. In den nächsten Jahren beschäftigten sich nur Wood (295) und Steubing (260) mit dem Quecksilber, bis Landau und Piwnikiewicz (163) 1913 und später letzterer allein (221) die Röntgenfluoreszenz untersuchten, Stark und Wendt (258, 259) in einem Entladungsrohr bei geringem Druck die Kontinua 1, 2, 3, 4, 7 und 8 feststellten und besonders die beiden merkwürdigen Kontinua 5 und 9 untersuchten, Mc. Lennan und Edwards (174) die Kontinua 6, 8 und 10 in Absorption fanden und endlich Phillips (218) die recht lange Lebensdauer der für die Emission der Kontinua in Frage kommenden Zustände maß. Erst zu Beginn dieses Jahrzehnts dagegen wuchs plötzlich das Interesse für dieses rätselhafte Spektrum und äußerte sich in einer wahren Hochflut von Arbeiten (s. Literaturverzeichnis!), die auch jetzt

noch nicht abzuklingen scheint. Da es angesichts dieser Sachlage ausgeschlossen erscheint, alle interessanten neueren Arbeiten zu besprechen, sei hier eingehend der Stand der Untersuchungen dargelegt, wie er vor etwa einem Jahr war, worauf wir an Hand einiger ganz neuer Arbeiten auch in der Frage der Deutung der Erscheinungen bis zum augenblicklichen Stand unseres Wissens vordringen wollen.

Zu beobachten sind die kontinuierlichen Spektren des Quecksilbers in Emission wie größtenteils auch in Absorption unter allen nur möglichen Bedingungen der elektrischen Anregung, ferner in Fluoreszenz angeregt durch irgendeine kräftig kurzweilig emittierende Lichtquelle, weiter, wie schon erwähnt wurde, als Röntgenfluoreszenz, ja nach Duffieux (65) auch reibungselektrisch erregt durch Schütteln einer erhitzten Hg-Röhre. Gute Aufnahmen der verschiedenen kontinuierlichen Spektren, die ein Bild der komplizierten Erscheinungen bieten, sind besonders in den Arbeiten von Lord Rayleigh (231, 233, 234, 235) und Mrozowski (194, 196) reproduziert. Die verschiedenen Kontinua reagieren auf Änderung der Anregungsbedingungen sehr fein, so daß es auch nicht schwer ist, die ganzen Erscheinungen Nr. 1 bis 9 in ein einziges Kontinuum mit kurzweiliger Grenze bei 2540 A.E. zusammenfließen zu lassen, wie dies Child (46, 47) und Volkringer (279), letzterer bei einer photometrischen Untersuchung, in heißem Hg-Dampf beobachtet haben. Die Feststellung der letzteren, daß das Maximum dieses Gesamtkontinuums bei 5120 A.E. ungefähr gleich der doppelten Wellenlänge der Resonanzlinie 2537 sei, beruht jedenfalls auf einem Zufall, denn daß es sich bei den einzelnen Teilen des Spektrums um auch dem Ursprung nach verschiedene Kontinua handelt, haben Lord Rayleigh (232, 233), der überhaupt viel zu unserer heutigen Kenntnis der Erscheinungen beigetragen hat, und nach ihm Volkringer (282) durch die Beobachtung zeigen können, daß beim Erhitzen von fluoreszierendem Quecksilberdampf die einzelnen Kontinua ganz verschieden reagierten; das Kontinuum Nr. 1 wurde völlig ausgelöscht, während nur die Nr. 2 und 5 ganz ungeschwächt blieben.

Über die einzelnen Kontinua dürfte jetzt etwa Folgendes bekannt sein:

Das große sichtbare Kontinuum Nr. 1 erscheint stets als breites leuchtendes Band, dessen Intensität von dem bei 4850 A.E. liegenden Maximum gleichmäßig nach beiden Seiten zu abnimmt. Es dehnt sich mit beiderseits veränderlichen Grenzen je nach den Anregungsbedingungen über 1000—2000 A.E. aus. Eine Struktur ist nicht festgestellt worden, so daß es sich zweifellos um ein echtes Kontinuum handelt. Es

entsteht besonders schön in Fluoreszenz im frisch destillierenden Hg -Dampf, doch ist dies nicht, wie van der Lingen und Wood (178) geglaubt hatten, eine notwendige Bedingung für sein Erscheinen, was Niewodniczanski (203, 204, 205) nachwies. Seine Anregungsspannung ist nach Child (46, 47) kleiner als 7 Volt, also wesentlich kleiner als die Ionisierungsspannung des Moleküls, was für die Deutung von Wichtigkeit ist. Das Kontinuum tritt bei jeder Art von Anregung auf, auch im Nachleuchten eines angeregten Dampfstrahls, und zwar ohne die Resonanzlinie 2537 A.E. (233, 237), ebenso in der Röntgenlumineszenz zusammen mit dem Kontinuum Nr. 2 (179, 195, 221), aber ohne die noch weiter im Ultraviolett gelegenen. Daß es beim Erhitzen verschwindet (232, 233, 282), wurde schon erwähnt, wichtig ist aber für die spätere Deutung noch die von Pienkowski (219) und Pringsheim und Terenin (228) gefundene Tatsache, daß es nicht in Absorption auftritt.

Das im nahen Ultraviolett gelegene Kontinuum Nr. 2 ähnelt in seiner Erscheinung sehr dem eben besprochenen, ist nur nicht so hell und erstreckt sich nur über etwa 500 A.E. mit einem Maximum bei 3300 A.E. Mit dem sichtbaren Kontinuum hat es gemeinsam, daß es im Nachleuchten auftritt (233, 237), daß es durch Röntgenstrahlen erregt wird (232, 233, 282) und daß es gleichfalls nicht in Absorption erscheint (219, 228). Ein etwas verschiedenes Verhalten dagegen fand bei Fluoreszenzanregung mit dem AI -Funken Niewodniczanski (206), während als bedeutungsvollster Unterschied gegenüber dem sichtbaren Kontinuum Nr. 1 festzustellen ist, daß es beim Erhitzen nicht verschwindet (232, 233, 282). Interessant ist endlich noch, daß nach Rayleigh (236) bei Anregung mit Ni -Linien, deren Wellenlängen größer als 3360 A.E. sind, das ganze Kontinuum 3130—3650 in Fluoreszenz erscheint, also auch ein „antistokesscher“ Teil.

Der schwache Bandenzug Nr. 3 von 2600—3100 A.E. ist von Rayleigh (234) genauer untersucht worden mit dem Erfolg, daß er trotz seines diffusen Aussehens eine Folge von Kernschwingungszuständen mit abnehmendem Abstand (von 250 cm^{-1} auf 46 cm^{-1}) feststellen konnte, die wahrscheinlich in ein echtes Kontinuum (Molekülgrenzkontinuum) übergehen. Überraschend ist hierbei die Größe der Kernschwingungsfrequenzen, die für ein Hg_2 -Molekül (s. unten!) zu groß erscheinen, so daß der Bandenzug möglicherweise doch einer Hg -Verbindung zuzuordnen ist.

Das schwache Kontinuum Nr. 4 mit Maximum bei 2650 A.E. findet Rayleigh (234, 235) im Nachleuchten; eine schwache, wellenförmige Struktur scheint angedeutet. Ob das

Kontinuum wirklich als Sondergebilde zu betrachten ist oder zu dem Bandenzug Nr. 3 gehört, läßt sich noch nicht sicher entscheiden.

Das kontinuierliche Band Nr. 5 ist verschiedentlich wegen seines scheinbaren Zusammenhangs mit der Resonanzlinie 2536,7 A.E. untersucht worden. Es beginnt mit scharfer Grenze bei 2539,4 A.E. und erstreckt sich je nach Anregung mehr oder weniger weit in den langwelligen Teil des Spektrums. Körnicke (158) fand es bei 10 Atm. Druck in Absorption in einer Ausdehnung von 500 A.E., während es sonst wesentlich kürzer ist. Stark und Wendt (259) untersuchten als erste den Zusammenhang des Kontinuums mit der Resonanzlinie und fanden ein unabhängiges Verhalten, das durch Beobachtungen von Rayleigh (235) bestätigt wurde, der bei Fluoreszenzanregung mit dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum das Kontinuum ohne die Resonanzlinie erhielt. Der gleiche Forscher stellte noch fest (230), daß das Band auch phosphoreszieren kann.

Sicherlich unabhängig von dem soeben besprochenen Band ist das schmale Kontinuum Nr. 6, das beiderseits der Resonanzlinie 2536,7 als eine Art von Hof auftritt. Nach Rayleigh (234) erscheint es auch im Nachleuchten und bleibt beim Erhitzen völlig ungeändert, was von Volkringer (282) bestätigt wird.

Lord Rayleigh war es auch (235), der den kurzen Bandenzug Nr. 7, der nur in Emission erscheint, untersuchte und auch in ihm eine deutliche Struktur feststellen konnte, was früher nicht gelungen war.

Der ausgedehnte kontinuierliche Bandenzug Nr. 8, der von 2350 bis etwa 2000 A.E. reicht, ist noch durchaus nicht geklärt. Rayleigh (234) findet in einem Teil Bandenstruktur mit Kernschwingungsdifferenzen von etwa 18 cm^{-1} angedeutet, worauf von 2270 A.E. an an diesen Bandenzug ein echtes Kontinuum bis etwa 2000 sich anschließen soll, wodurch ein rätselhaft erscheinender, aber wohl zufälliger Zusammenhang mit der „verbotenen“ Hg -Linie 2270 A.E. angedeutet ist. Vielleicht könnte für die richtige Deutung von Wert sein die Beobachtung von Niewodniczanski (206), daß bei Wasserstoffzusatz zum fluoreszierenden Quecksilberdampf alle Linien und Kontinua geschwächt werden außer der Nr. 8.

Diesem Bandenzug überlagert, aber wahrscheinlich ohne Zusammenhang mit ihm ist der schwache kontinuierliche Bandenzug Nr. 9, der sich dicht an die Hg -Linie 2345 anschließt und deshalb oft mit dem Kontinuum Nr. 5 nahe der Resonanzlinie 2537 verglichen wird. Wie bei letzterem stellten Stark und Wendt (259) die Unabhängigkeit des Konti-

nuums von der Linie fest. Das Kontinuum, das nach Rayleigh (235) in Emission auch bei hoher Auflösung keine Struktur aufweist, zeigt solche nach demselben Forscher sowie Mc. Lennan und Edwards (174) deutlich in Absorption, wo Schwingungsdifferenzen von etwa 7 cm^{-1} aufzutreten scheinen. Nach Rayleigh (234) tritt das Kontinuum auch im Nachleuchten auf, beim Erhitzen wird es geschwächt, dagegen nicht ausgelöscht.

Die Bande Nr. 10 wurde von Mc. Lennan und Edwards (174) als streng symmetrisch mit Maximum bei 1849.6 festgestellt, in Fluoreszenz tritt sie nach Niewodniczanski (206) nicht auf, wogegen Schmidt (246) im Spektrum einer ungekühlten Quecksilberlampe an seiner Stelle ein von 1840—2000 A.E. reichendes Kontinuum gefunden hat.

Für die Deutung der gesamten besprochenen Erscheinungen war die Erkenntnis wichtig, daß als Träger allein das Quecksilber und nicht noch irgendwelche Verunreinigungen (eine Ausnahme bildet Nr. 3!) in Frage kamen, und da lag dann naturgemäß der Gedanke an das Hg_2 -Molekül am nächsten, wenn es auch nicht an anderen Deutungsversuchen — erwähnt seien hier die von Balasse (16), Stark und Wendt (258) sowie Dawson und Crew (55) — gefehlt hat. Da das Hg_2 -Molekül infolge seines hohen Molekulargewichtes auch ein großes Trägheitsmoment besitzen muß, ist die Unauflösbarkeit der Rotationsstruktur auch in den echten Bandenzügen sowie die geringe Größe der Kernschwingungen ohne Schwierigkeit verständlich. Franck und Grottrian (81, 82) haben denn auch als erste den Gedanken der Zuordnung der Banden zum Hg_2 -Molekül ausgesprochen, und sie sahen besonders in der Tatsache, daß verschiedentlich Banden in nächster Nähe von Quecksilberlinien auftreten, eine gute Stütze ihrer Ansicht, weil bei der von ihnen angenommenen nur schwachen Bindung zwischen den beiden Atomen die Elektronensprünge fast ungeändert bleiben müssen und dadurch Erscheinungen hervorgerufen werden, die den beobachteten gut entsprechen. Schwierigkeiten bei der Deutung machten dagegen die beiden großen Kontinua Nr. 1 und 2. Das kleine Rayleighsche, als Hof der Linie 2537 auftretende Kontinuum Nr. 6 gehört gleichfalls nicht direkt dem Molekül an, sondern verdankt seine Existenz einem Zusammenwirken von Stoß und Strahlung, wie wir es gleich bei Besprechung der Quecksilberedelgasbanden noch genauer kennen lernen werden.

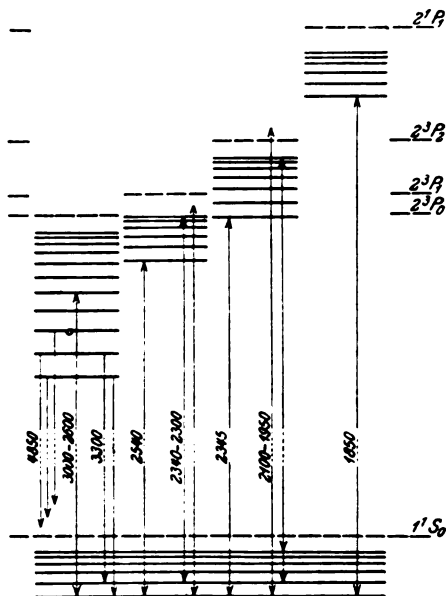
Einen entscheidenden Fortschritt in der Frage der Deutung der Quecksilberspektren brachten bei etwa dem hier geschilderten Stand der Dinge die

Untersuchungen von Mrozowski (194, 195, 196). In sehr schöner, systematischer Weise hat dieser besonders in zwei Arbeiten (194, 196) die Quecksilberspektren behandelt und durch zielbewußte, aus seinen Deutungsversuchen abgeleitete Experimente manche Klarheit gebracht. Für alle Einzelheiten muß auf die reichhaltigen Arbeiten selbst verwiesen werden, da hier nur kurz ihre Ergebnisse gebracht werden können. Von Wichtigkeit ist zunächst eine eingehende Besprechung des Einflusses der Reabsorption, die besonders bei hohen Temperaturen eine Rolle spielt und manche eigenartige Unterschiede zwischen Emissions- und Absorptionsbändern zu erklären vermag. Eine Fülle interessanter Einzelheiten erwähnt Mrozowski bei seinen Beobachtungen über das Überhitzen des Hg -Dampfes und seine Wirkung auf die verschiedenen Kontinua, über den Einfluß von Fremdgas-zusatz auf die Kontinua 1 und 2, und ganz besonders endlich bei den Untersuchungen über den Einfluß der „Heftigkeit“ und der Zahl der Stöße auf die genannten kontinuierlichen Spektren. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen führen ihn zu dem Schluß, daß die Kontinua Nr. 1 und 2 denselben Träger haben, daß aber das bei 3300 A.E. liegende Nr. 2 durch spontane Emission entsteht, während das große sichtbare Kontinuum Nr. 1 nur durch Stöße zweiter Art angeregt werden soll; auf letzteres deutet wesentlich auch sein Intensitätsanstieg proportional der dritten Potenz des Druckes bei konstanter Temperatur hin.

Eine Neubestimmung der Dissoziationsenergie des Hg_2 -Moleküls auf Grund einer modifizierten Carelli-Pringsheimschen Methode führt Mrozowski auf den Wert 17 kcal/Mol, einen viel größeren, als früher (158) angenommen, der aber mit den aus den Konvergenzstellen der Bandenzüge berechneten bei richtiger Deutung in leidlich guter Übereinstimmung ist. Mrozowski versucht nun auf Grund aller bekannter Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen eine Zuordnung der verschiedenen Kontinua zu Atomzuständen des Hg -Atoms, wobei diese so gedacht sind, daß bei Dissoziation infolge übersteigerter Kernschwingung das Molekül in ein normales Atom und ein im fraglichen Zustand angeregtes dissoziieren soll. Das Ergebnis dieser Zuordnung, für deren Einzelheiten wieder auf die Originalarbeit verwiesen werden muß, bringt die der Arbeit entnommene Figur, die wohl ohne weitere Erklärung verständlich ist. Daß aber auch dieser Deutung noch große Schwierigkeiten im Weg stehen, darf nicht unerwähnt bleiben.

Noch einer Sondererscheinung aus dem Gebiet der Quecksilberspektren müssen wir unsere Beachtung schenken, den sog. Quecksilber-

edelgasbanden, deren Kenntnis wir — neben einer Notiz von Moore (193) — drei ausführlichen Arbeiten von Oldenberg (211, 212, 213) verdanken. Leider müssen wir auch hier wieder feststellen, daß unsere Kenntnis der zugrunde liegenden Vorgänge noch eine sehr geringe ist.



Mit seinen Arbeiten wollte Oldenberg prüfen, ob bei der Anregung eines Atoms zwei verschiedene Energiemodifikationen zusammenwirken können, z. B. Elektronenenergie und die bei einem Stoß freiwerdende kinetische Energie eines Lichtquants; oder umgekehrt, ob sich die Anregungsenergie eines Atoms zum Teil in kinetische Energie, zum Teil in Strahlungsenergie umsetzen kann. Oldenberg suchte deshalb im *Hg*-Fluoreszenzspektrum, das er durch die Linie 2537 in einer Röhre mit $\frac{1}{1000}$ mm *Hg*-Dampf und Atmosphärendruck Fremdgas erregte, nach kontinuierlichen Spektren beiderseits der Resonanzlinie selbst. In der Tat fand er bei Heliumfüllung um die Linie 2537 herum eine Art von Hof, der, beiderseits abgeschattiert, von 2519—2570 A.E. reichte und sich mit steigender Temperatur, mit der die Stoßwahrscheinlichkeit steigt, ausdehnte. Struktur konnte nicht beobachtet werden. Neben Stickstoff gab Neon dieselbe Erscheinung, während Wasserstoff und Sauerstoff jede *Hg*-Fluoreszenz auslöschten. Bei Argon als Fremdgas erschien im Kontinuum ein Minimum bei 2528 A.E., bei Krypton ein solches bei 2530 und ein schwächeres bei 2534. In seiner letzten eingehenden Untersuchung glaubt Oldenberg (213) nun bei *Hg* + *Ar* und *Hg* + *Kr* Kernschwingungsstruktur mit langwelligen Konvergenzstellen gefunden zu haben, während *Hg* + *He* und *Hg* + *Ne* streng kontinuierliche

Spektren lieferten. Interessant ist noch, daß die Fluoreszenz nur durch den innersten Teil der Linie 2537 angeregt wird, was Oldenberg dadurch zeigte, daß er bei Verwendung einer ungekühlten *Hg*-Lampe, in der die Linie 2537 in Selbstumkehr auftritt, keine Fluoreszenz erhielt.

Zur Erklärung der unterschiedlichen Erscheinungen bei den verschiedenen Fremdgasen nimmt Oldenberg an, daß bei dem Quecksilberatom und den leichten Atomen *He* und *Ne* nur das gesuchte Zusammenwirken der Energie auftritt (daher streng kontinuierliches Spektrum!), während zwischen dem *Hg*-Atom und den schwereren Atomen *Ar* und *Kr* bei dem Stoß schwache Molekülbildung (daher Kernschwingungsstruktur im Kontinuum!) stattfinden soll, bewirkt durch die optisch meßbare Polarisation, die das Edelgasatom im elektrischen Feld des *Hg*-Atoms erleidet. Als Dissoziationsenergie dieser hypothetischen Quecksilberedelgasmoleküle rechnet Oldenberg den sehr kleinen Betrag von 0,025—0,035 Volt aus. Abgesehen davon, daß die wellenförmige Struktur der Kontinua, wie der Verf. selbst erwähnt, nach der Condonschen Theorie (312, s. Abschn. 3!) auch bei echten Kontinua auftreten kann, scheint dem Verf. dieses Berichts, daß eine Nachbemerkung Oldenbergs selbst neue Schwierigkeiten bringt. Nach seiner Theorie der Quecksilberedelgasbindung müßte man nämlich für das schwerste Edelgas Xenon ein sehr gut ausgebildetes Kontinuum mit deutlicher Kernschwingungsstruktur erwarten, statt dessen findet Oldenberg aber nur ein kurzes kontinuierliches Band ohne jede Struktur. Diese Beobachtung zeigt zum mindesten, daß wir bei dem behandelten Problem über das Stadium der Arbeitshypothese noch nicht hinaus sind. Für eine endgültige Deutung der Oldenbergschen Experimente kann noch die Beobachtung von Wichtigkeit sein, daß sich die kurzwelligen Grenzen der Kontinua mit wachsender Ordnungszahl des benutzten Edelgases nach kürzeren Wellen zu verschieben, und zwar sind diese Grenzen:

Helium	2532 A.E.
Neon	2526 „
Argon	2523 „
Krypton	2520 „
Xenon	2513 „

Schon zu Beginn dieses Abschnittes wurde erwähnt, daß das Quecksilberspektrum wohl kaum als Ausnahmefall, sondern als der am besten bekannte Vertreter der Metaldampfkontinua aufzufassen sein wird. In der Tat liegen auch schon von alters her Beobachtungen über andere Metalle vor, die jedoch im Vergleich zum Quecksilber noch ziemlich spärlich sind und deshalb

etwas kurz behandelt werden sollen. Die alten Beobachtungen über Flammenkontinua der Alkalien werden in Abschnitt 8 behandelt werden. Daß *Na* und *K* auch im Fluoreszenzspektrum sowie im Elektrolumineszenzspektrum kontinuierliche Bänder im Sichtbaren zeigen, berichten E. Wiedemann und G. C. Schmidt (289). Newman (199, 200) findet bei einer Bogenentladung zwischen Elektroden aus einer *Na-K*-Legierung in einer evakuierten Quarzröhre zwei Kontinua bei 4040—4750 A.E. sowie 5500—6800, die von Druck und Temperatur abhängig und wahrscheinlich als kontinuierliche Banden aufzufassen sind. Mehrfach untersucht sind noch die beiden dem Quecksilber verwandten Metalle Cadmium und Zink. Ein von 4600 bis zum Ultraviolett reichendes Zinkdampfkontinuum fand Volkringer (281) in der elektrodenlosen Ringentladung neben Bogen- und Funkenlinien, während Winans (291) Fluoreszenz und Absorption eines *Hg-Zn*-Dampfgemisches untersucht und ein von 2050 A.E. nach kürzeren Wellen zu reichendes Kontinuum entdeckte, das von 1860 A.E. an besonders intensiv war. Die ersten Beobachtungen über Cadmiumkontinua stammen von Kalähne (145); Wood und Guthrie (300), van der Lingen (177) und besonders Jablonski (138) untersuchten sie genauer. Letzterer beschreibt eingehend zwei kontinuierliche, in Absorption auftretende Bandenzüge im Gebiet 1950—2150 A.E. und 2110—2140, letzterer deutlich unsymmetrisch mit Maximum bei 2128 A.E. Auch in Fluoreszenz treten Kontinua auf, und zwar intensiv nur im Temperaturbereich 600—700° C. Wie beim Quecksilber wurde auch beim Cadmium entgegen älteren Ansichten die Unabhängigkeit der Kontinua von der Resonanzlinie festgestellt.

Über das Auftreten eines schwachen kontinuierlichen Grundes in den Bogenspektren von *Na*, *K*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Mg*, *Ag*, *Bi*, *Cd*, *Zn* und *Cu* berichtet Moore (191, 192), der zur Feststellung verschiedener Anregbarkeit von verschiedenen Linien die genannten Metalle in einem 2000-Volt-Bogen von nur 0,03—0,3 Amp. untersuchte und dabei fand, daß vor dem Erscheinen der ersten Linien und zusammen mit diesen, also bei der geringsten Stromdichte, ein schwacher kontinuierlicher Untergrund auftrat, der bei wachsender Stromstärke verschwand, womit zugleich bewiesen war, daß es sich dabei nicht um Licht von den Elektroden oder glühenden Metallteilchen handeln kann.

Daß kontinuierliche Spektren überhaupt bei allen Elementen auftreten können, will Balasse (17, 18) dadurch beweisen, daß er die über alle Perioden des periodischen Systems verstreuten Elemente *K*, *Rb*, *Cs*, *Cd*, *Hg*, *P*, *Bi*, *S*, *J* in der elektrodenlosen Ringentladung untersucht

und bei allen mehr oder weniger ausgeprägte kontinuierliche Emissionsspektren findet.

7. Die kontinuierlichen Spektren der Kometen und der Sonnenkorona.

Von den hier zu besprechenden kosmischen kontinuierlichen Spektren ist besonders eins interessant, nämlich das oder die in den Kometenspektren auftretenden, und zwar interessant für uns besonders deshalb, weil die Kometen den sonst unerreichbaren Extremfall eines Hochvakuumlaboratoriums darstellen. Diese räumlich riesigen, der Masse nach aber winzigen Gebilde bestehen bekanntlich aus einem innersten, verhältnismäßig dichten Kern, der ein bisher nicht identifiziertes Linienspektrum emittiert, dem diesen umgebenden Kopf und dem der Sonne abgewandten, äußerst dünnen Schweif. Während schon im Kopf des Kometen sehr geringe Dichten herrschen, kann man nach Schwarzschild für den Schweif mit solchen von der Größenordnung 10^{-21} bis 10^{-24} rechnen.

Die Kometenspektren sind abhängig von der Entfernung von der Sonne, von der also jedenfalls in irgendeiner Form die Anregung ausgeht. Während die Kometen nach Baldet (19, 20) in einer Entfernung von 2—3 astronomischen Einheiten (1 astr. Einh. = Entfernung Erde—Sonne $\sim 149,5$ Mill. km) anscheinend ganz im reflektierten Sonnenlicht leuchten, tritt bei Annäherung an die Sonne im Kern das schon erwähnte Linienspektrum, im Kopf das Swan- und Cyan-Bandenspektrum auf. In einer Einheit Entfernung, wo sich der Schweif auszubilden beginnt, erscheint das C_2 -Spektrum, worauf bei weiterer Annäherung das Kernspektrum schwächer, das Schweifspektrum immer glänzender wird; in größter Sonnennähe, wo auch die verschiedenen Bandenspektren des Stickstoffs vorkommen, beginnen die Swan-Banden wieder zu verschwinden, während dafür die *Na*-Linien sichtbar werden. Chrétien (49) fand zuerst die rätselhafte Erscheinung, daß im Schweifspektrum alle Banden verdoppelt auftreten. Hogg (122) schloß aus dem Auftreten der Banden von C_2 , CO , CH und CN auf ein Anregungspotential kleiner als 5 Volt. Diese ganzen, unser Problem nicht direkt betreffenden Angaben mögen einen Anhaltspunkt für die in den Kometen herrschenden Bedingungen geben.

Was nun die kontinuierlichen Spektren selbst angeht, so wurde von Rosenberg (243) und besonders Bobrovnikoff (29, 30, 31, 32) gefunden, daß zwei ganz verschiedene Kontinua auftreten, das Sonnentypspektrum mit einem Maximum bei 4700 A.E., das völlig dem kontinuierlichen Sonnengrund gleicht und, wie durch Polarisationsmessungen nachgewiesen wurde, auch durch

reflektiertes Sonnenlicht zutage kommt, und zweitens das Kontinuum des sog. violetten Typs mit einem Maximum bei 4000 Å., für das Rosenberg (243) bei dem Kometen 1908c fand, daß es unter der sicher unzulässigen Annahme der Gültigkeit des Planckschen Gesetzes einer Temperatur entspräche, die selbst die der heißesten Fixsterne überträfe. Die bemerkenswerte Entdeckung Bobrovnikoffs war nun die, daß die Kometen bei Annäherung an die Sonne erst das Sonnentypspektrum zeigen, das dann in einer Entfernung von 1,2 astr. Einh. sich plötzlich in das violette Kontinuum verwandelt. Auch scheint innerhalb dieser Entfernung die Helligkeit der Kometen nicht mehr in gleicher Weise wie vorher von der Sonnenentfernung abzuhängen.

Eine einleuchtende Erklärung dieser Beobachtungsergebnisse haben wir noch nicht, doch dürfte die Ansicht, daß es sich bei den Vorgängen im wesentlichen um eine durch die Sonnenstrahlung erregte Fluoreszenz sowie um Mitwirkung der von der Sonne ausgehenden Elektronenströme handelt, wohl die meisten Anhänger haben. Mit dem letzten Gedanken in guter Übereinstimmung stehen die Laboratoriumsversuche von Fowler (77, 78), der in einer Kathodenstrahlröhre mit CO von ungefähr $\frac{1}{1000}$ mm Druck ein dem Kometenschweifspektrum recht ähnliches Spektrum erhielt. Denken könnte man auch an eine Analogie zu den Erscheinungen der elektrodenlosen Ringentladung, bei der ja auch (s. vorigen Abschn.!) meist Kontinua auftreten. Die in seiner ersten Mitteilung (29) erwähnte Beobachtung Bobrovnikoffs, daß im Kometenspektrum das kontinuierliche Wasserstoffspektrum vorkäme, dürfte auf einem Irrtum beruhen, da das violette Kometenkontinuum eine ganz andere Intensitätsverteilung zeigt und das zweite Kontinuum bestimmt dem reflektierten Sonnenlicht zugeschrieben werden muß.

Das zweite kosmische Kontinuum, das den Gasspektren zugerechnet werden muß, ist das der Sonnenkorona, die bekanntlich nur bei totalen Sonnenfinsternissen beobachtet und untersucht werden kann. Ihr Spektrum besteht aus einer Anzahl noch ungedeuteter Emissionslinien, einem Kontinuum und in ihren äußersten Schichten auch Fraunhoferschen Absorptionslinien. Das Überraschende ist nun, daß das Kontinuum, das nach Untersuchungen von Ludendorff (182) in seiner Intensitätsverteilung vollkommen dem kontinuierlichen Sonnentypspektrum gleicht, in der inneren, hellen Korona ohne die Fraunhoferschen Absorptionslinien auftritt und folglich nicht durch einfache Reflexion von Sonnenlicht an den die Korona

bildenden Teilchen erklärt werden kann. So wie das Problem der Korona selbst trotz aller Theorien — siehe die eingehenden Arbeiten von Anderson (4—11) — noch keineswegs geklärt ist, ebenso wissen wir eigentlich nichts Sicheres über den Ursprung ihres Spektrums. Während von einigen Anhängern der Reflektionstheorie die Ansicht vertreten wird, daß die Fraunhoferschen Linien in der inneren Korona infolge des Vorherrschens des Kontinuums durch Überexposition gleichsam zugedeckt werden — etwas Ähnliches ist bei anderer Gelegenheit schon beobachtet worden —, haben ganz kürzlich Mecke und Wildt (321) eine Anregung gegeben, wie vielleicht das Koronaspektrum einschließlich der hellen Linien erklärt werden könnte. Mecke und Wildt nehmen an, daß das Sonnenlicht an den die Korona bildenden Atomen der leichtesten Elemente gestreut wird, wobei infolge des Ramaneffektes Wellenlängenänderungen auftreten müßten, durch die im Kontinuum die Fraunhoferschen Linien verdeckt würden, während die Emissionslinien als echte Ramanlinien aufzufassen wären. Dieser Gedankengang, der von Mecke und Wildt lediglich als Arbeitshypothese aufgestellt worden ist, bedeutet jedenfalls eine interessante Anregung, die weiter verfolgt zu werden verdient.

Zusammenfassend läßt sich also über diesen Abschnitt sagen, daß noch viel Arbeit — besonders in systematischer, fortlaufender Beobachtung der nächsten hellen Kometen mit großer Dispersion etwa an einem der Turmteleskope — geleistet werden muß bis zur Klärung dieser für Physiker und Astronomen gleich interessanten Fragen.

8. Temperatur- und Druckkontinua.

Über die theoretisch noch völlig ungeklärte Stellung der kontinuierlichen Temperatur- und Druckspektren ist schon in der Einleitung zu diesem Bericht gesprochen worden, so daß wir uns jetzt lediglich mit den experimentellen Ergebnissen befassen können. Wir wollen beginnen mit den Untersuchungen bei mäßigen Drucken und Temperaturen, und zwar hier mit dem Teilgebiet der Flammenspektren.

Schon bei ihren ersten Untersuchungen über diesen Gegenstand fanden Kirchhoff und Bunsen (151, 152) im Jahre 1860, daß hier verschiedentlich kontinuierliche Spektren vorkommen, so fanden sie besonders bei den mit Alkalisalzen versetzten Flammen breite kontinuierliche Bänder, während kurz darauf Attfeld (14) bei den Flammen von CO und CS₂ kontinuierliche Spektren fand. Schon im Jahre 1862 stellte Plücker (222) dann einwandfrei fest, daß es sich hierbei um wirkliche Gasspektren handelt, d. h. daß kontinuierliche Spektren auch vor-

kommen bei Verbrennungen, bei denen keine glühenden festen Teilchen entstehen können, z. B. bei dem Prozeß $CO + O = CO_2$. Zwei Jahre später untersuchte Dibbits (57) in einer sehr sorgfältigen Arbeit verschiedene Flammen und kam dabei vor allem zu dem Ergebnis, daß die kontinuierlichen Spektren völlig unabhängig sind von dem Material des Brenners. Bei der Wasserstoff-Flamme fand er in einer Atmosphäre von Luft, wie von Sauerstoff, NO_2 und Cl_2 stets ein schwaches Kontinuum mit Maximum im Grünen. CO brennt in den verschiedensten Gasen stets mit einem im ganzen Sichtbaren kontinuierlichen Spektrum mit Maximum im Blauviolett ohne eine Spur von Linien, während allein bei der Cyanflamme kein Kontinuum gefunden werden konnte. Die Schwefelflamme wie die des Schwefelwasserstoffs zeigten ein ganz kontinuierliches Spektrum mit starkem Maximum im grünblauen Bereich, wobei der Verf. ausdrücklich erwähnt, daß die Intensitätsverteilung eine ganz andere gewesen sei als die eines glühenden Pt -Drahtes. Die Flamme des Schwefelkohlenstoffs brannte in den verschiedensten Gasen mit einem der CO -Flamme ähnlichen kontinuierlichen Spektrum, nur daß das Maximum im grünblauen Gebiet lag. Dibbits faßt das Ergebnis seiner Arbeit in den Satz zusammen: „Gase, wenn sie bis zum Selbstleuchten erhitzt sind, können auch kontinuierliche Spektren geben“. Seit dieser Zeit sind die Flammenspektren besonders der Alkalien noch verschiedentlich untersucht worden, so von L. de Boisbaudrau (34), Gouy (100), Hartley (108), Lenard (171), Leder (167), Stark (256) und besonders Eder und Valenta (68), die zahlreiche schöne Aufnahmen bringen. Alle diese Forscher bestätigen den strukturlosen Verlauf der Alkalikontinua, lediglich Hartley glaubt in seiner zweiten Arbeit (110) eine Struktur gefunden zu haben, eine Beobachtung, die aber nach einer Angabe von Stark (256) auf einem Irrtum zu beruhen scheint. Lenard (171) unterscheidet bei seinen Untersuchungen zwischen dem kontinuierlichen Grund, der in den Flammen aller Alkalien zusammen mit den Nebenserien des Linienspektrums von dem heißesten Teil der Flamme emittiert wird, und dem diesem überlagerten Spektrum, das aus den sehr ausgedehnten, leuchtenden Höfen der Hauptserienlinien bestehen soll, und greift damit auf eine gleichartige, schon von Gouy (100) aufgestellte Hypothese zurück. Lenard gibt ferner an, daß der kontinuierliche Grund im Flammenspektrum dem Spektrum des glühenden Salzes selbst sehr ähnlich gewesen sei. Auf Anregung Lenards untersuchte dann Leder (167) nach einer okularphotometrischen Methode die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grund

der Alkalimetallspektren und folgert aus seinen Kurven, daß der kontinuierliche Grund bedingt sei durch „starke Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserienlinien“. Trotzdem in den Kurven tatsächlich ein Zusammenhang der Nebenserien mit der Intensität des Kontinuums sichtbar ist, hält Verf. dieses Berichtes den Schluß Leders für keineswegs bewiesen, sondern glaubt nach genauer Betrachtung der Kurven vielmehr, daß lediglich einige Maxima durch Hofbildung der Nebenserienlinien zustande gekommen sein können, während das Kontinuum an sich eine andere Ursache haben muß. Stark (256), der auf Grund seiner Theorie auch diese Kontinua als „Anlagerungsspektren“ nach der Formel $X^+ + \text{Elektron} = X$ erklären will, weist darauf hin, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Intensität der Kontinua der Alkalien in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs zunimmt, eine Beobachtung, die bei der Deutung helfen könnte. Über sonstige Flammenspektren liegt aus neuerer Zeit lediglich eine Arbeit von Weston (287) vor, der angibt, daß eine in Sauerstoff von Atmosphärendruck brennende CO -Flamme ein von 3000—5800 A.E. reichendes kontinuierliches Spektrum emittiert, das mit der Reaktion $2CO + O_2 = 2CO_2$ zusammenhängen soll.

Nach Besprechung des Sonderfalles der Flammenspektren wenden wir uns jetzt der eigentlichen Untersuchung des Druckeinflusses auf die Gasspektren zu. Die Tatsache, daß die Struktur des Spektrums eines leuchtenden Gases durch höheren Druck vollständig verändert wird, entdeckte im Jahre 1868 Frankland (87), der fand, daß das Spektrum einer in Sauerstoff von 10 Atm. Druck brennenden Wasserstoff-Flamme äußerst hell und völlig kontinuierlich ist. Die Erscheinung wurde in den nächsten Jahren von Wüllner (309, 310), Schenk (245) sowie Liveing und Dewar (181) nachgeprüft und bestätigt; letztere teilen noch mit, daß die Helligkeit des Kontinuums genau proportional dem Druck wachse.

Eingehend untersucht wurde der Einfluß von Druck auf die Spektren verschiedener Gase im Jahre 1869 von Wüllner (309, 310) in einer ausgezeichneten, noch heute nicht überholten Arbeit. Wüllner untersuchte auf Grund der Hypothese, daß in Geißleröhren Banden-, Linien- und kontinuierliche Spektren der Reihe nach mit wachsendem Druck und wachsender Stromdichte entstanden, die Spektren von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, die er zunächst mit einem Funkeninduktor und dann mit kondensierter Entladung anregte. Bei allen Gasen tritt zunächst bei wenigen Millimetern Druck das Bandenspektrum auf, das bei Druckzunahme verschwommener und schließlich so lichtschwach wird, daß Einzelheiten nicht mehr studiert werden konnten. Bei

weiter steigendem Druck trat dann stets das Linienspektrum des Gases mit einigen besonderen Erscheinungen des Kontinuums auf. So ist bei Wasserstoff von 500 mm Druck an an Stelle des Viellinienspektrums ein Kontinuum sichtbar. Die Balmerlinien H_β und H_γ sind bei 670 mm Druck bereits so verwaschen, daß sie nur noch als breite Helligkeitsmaxima des Kontinuums sichtbar sind, während die außerhalb des Kontinuums liegende Linie H_α noch ziemlich scharf ist, und erst ab 800 mm Druck langsam im Kontinuum verschwindet, das sich dann von H_α bis H_γ ausbreitet. Bei 1700 mm Druck haben wir ein kontinuierliches Spektrum, „das sich von dem eines glühenden festen Körpers nur durch anders verteilte Helligkeit, durch geringere Ausdehnung und die schon langsam verschwindende Diskontinuität an der Stelle von H_α unterscheidet“. Wüllner beobachtete das Spektrum bis zu einem Druck von beinahe 3 Atm., wo es „fast genau dem zwischen den Fraunhofer'schen Linien C und G liegenden Teil des Sonnenspektrums“ entspricht. Wird an Stelle des Induktionsstroms eine kondensierte Entladung benutzt, so treten alle Erscheinungen entsprechend früher auf, so daß das Spektrum jetzt bei 300 mm Druck schon dem der unkondensierten Entladung von 3 Atm. gleicht. Mit steigendem Druck wird die Leuchterscheinung jetzt immer heller, so daß das Spektrum bei 1230 mm Druck als blendend helles, völlig gleichmäßiges kontinuierliches Band erscheint, von dem sich — ein Zeichen für die hohe Temperatur! — lediglich die D -Linien des Natriums als dunkle Absorptionslinien abheben. Die Grenzen des Spektrums liegen auch jetzt immer noch auf der langwelligen Seite von H_α und der kurzwelligen von H_γ , so daß es örtlich scharf begrenzt ist¹⁾.

1) In diesem Zusammenhang seien schon jetzt kurz einige Ergebnisse noch unveröffentlichter Versuche des Verfassers angegeben, der die Versuche Wüllners bei Drucken bis zu 1000 mm mit modernen spektrographischen Hilfsmitteln als Anfang einer Untersuchung über die Temperatur-Druckkontinua wiederholte. Bei Wasserstoff von 500 mm Druck fand Verfasser ebenso wie Wüllner an Stelle des Viellinienspektrums ein Kontinuum, doch blieben, auch bei kondensierter Entladung, die im rot gelegenen Fulcherbanden noch scharf, während die mit Ausnahme von H_α stark verbreiterten Balmerlinien auf dem kontinuierlichen Grund fast unsichtbar wurden. Außerordentlich klar trat bei der Balmerreihe die mit wachsender Gliednummer stärker werdende Verbreiterung und Verwaschenheit der Linien hervor. Als Beobachtungsfehler Wüllners stellte sich, wie theoretisch nicht anders zu erwarten, die angeblich nahe bei H_γ liegende kurzwellige Begrenzung des Wasserstoff-Druckkontinuums heraus; dieses ist auf den Aufnahmen des Verfassers vielmehr deutlich bis zur Balmergrenze zu verfolgen. Ob es noch weiter reicht, konnte noch nicht festgestellt werden, da für die Vorversuche eine Glasapparatur benutzt wurde. Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt nach Beendigung der Versuche im Bereich hoher Drucke.

Bei Sauerstoff tritt nach den Beobachtungen von Wüllner von 280 mm Druck an im grün-blauen Gebiet ein kontinuierlicher Grund auf, der bei 650 mm vom hellen Rot bis zum Violett reicht. Die diesem überlagerten Linien bleiben im Gegensatz zu der Erscheinung beim Wasserstoff bei unkondensierter Entladung absolut scharf. Bei der kondensierten Entladung dagegen tritt bei den Linien im gelbroten Bereich ab 100 mm Druck Verbreiterung und ein scheinbares Aufgehen im kontinuierlichen Untergrund auf, so daß diese Linien bei 280 mm schon völlig im Kontinuum verschwunden sind, während alle übrigen Linien scharf bleiben. Bei Drucksteigerung bis 540 mm ändert sich die Erscheinung wenig, doch bleibt die Helligkeit stets unter der entsprechenden Wasserstofferscheinung.

Stickstoff zeigt nach Wüllners Feststellungen mit steigendem Druck eine immer größere Unschärfe der Banden, die bei 260 mm nur noch als Kannelierung sichtbar sind, während beim Auftreten des Linienspektrums bei 500 mm Druck nur noch ein schwaches Kontinuum übrig geblieben ist.

Die einzige Fehlerquelle bei Wüllners ausgezeichneten Untersuchungen liegt in der Anwesenheit kleiner Spuren von Quecksilberdampf, doch können diese das Ergebnis der Untersuchungen in ihrem wesentlichen überraschenden Ergebnis nicht ändern.

Mit Wüllners Untersuchungen am Stickstoff steht allerdings in teilweisem Widerspruch das Ergebnis einer in neuerer Zeit gemachten Arbeit von Huddleston (132), der 1921 das Spektrum eines Funkens zwischen Platinelektroden in reinem Stickstoff sowie in Luft untersuchte. Huddleston fand, daß sich von einem Druck von 1 Atm. an neben dem stets noch vorhandenen Bandenspektrum ein von der Empfindlichkeitsgrenze der Platte im Rot her nach Violett zu fortschreitender kontinuierlicher Grund ausbreitet, der in reinem Stickstoff bei 4 Atm. bis zum Violett reicht und die Banden fast völlig verdeckt. Das Kontinuum soll bei 5200—5500 A.E. ein Minimum haben, von dem aber nicht gesagt ist, ob es wirklich reell ist oder nur durch das gerade hier liegende Empfindlichkeitsminimum der photographischen Platte vorgetäuscht wird. In Luft trat das Kontinuum in gleicher Weise, aber noch intensiver auf, so daß bei 4 Atm. keine Spur von Banden mehr zu sehen war. Wurde der Funke in Luft durch den Strom eines Transformators erzeugt statt durch den jedenfalls schneller oszillierenden eines Funkeninduktors, so bildet sich das Kontinuum unter sonst gleichen Bedingungen wesentlich langsamer aus; selbst bei Drucken von 6 Atm. waren jetzt noch nicht alle Banden ausgelöscht. Diese

Abhängigkeit der Kontinuums von der Frequenz des erregenden Stroms ist deshalb besonders interessant, weil der gleiche Effekt, im gleichen Sinn wirkend, bei dem gleich zu besprechenden kontinuierlichen Spektrum des Unterwasserfunktens von L. und E. Bloch (27, 28) und H. Stücklen (265) gefunden wurde.

Außer den besprochenen Gasen ist noch Chlor auf Druckeinfluß untersucht worden, von dem Ciamician (50) feststellte, daß es bei 500 mm Druck im Roten ein kontinuierliches Spektrum emittiert, das bei 1500 mm sehr intensiv wird, sowie *Na*-Dampf, bei dem Clinscales fand, daß er bei 8 Atm. Druck kontinuierlich absorbiert. Starke Linienverbreiterungen und kontinuierliche Erscheinungen fanden bei Chlor und Brom ferner Eder und Valenta (315, 316). Ebenfalls hierher gehört die Beobachtung von Lyman (184, 185), daß bei Kondensatorentladungen durch enge Kapillaren stets ein bis ins äußerste Ultraviolett reichendes kontinuierliches Spektrum emittiert wird.

Mit diesen Spektren nahe verwandt ist jedenfalls das schon erwähnte des Unterwasserfunktens. Daß das Licht einer das Wasser durchschlagenden kondensierten Entladung ein an sich strukturloses, vom Rot bis zum fernen Ultraviolett reichendes kontinuierliches Spektrum besitzt, fand als erster Koenen (157), der auf die Brauchbarkeit dieser Lichtquelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett hinwies. Als solche ist der Unterwasserfunke denn auch von den Spektroskopikern wiederholt benutzt und beschrieben worden. Einzelheiten und z. T. experimentelle Verbesserungen werden von L. und E. Bloch (27, 28), Stücklen (265) und Snyder (253) angegeben. L. und E. Bloch stellten fest, daß das Spektrum den gleich noch zu besprechenden Andersonschen Explosionsspektren ähnlich sehe und daß es vom Elektrodenmaterial unabhängig sei. Dieselben Forscher und Stücklen beschreiben die schon erwähnte Frequenzabhängigkeit, letztere ferner noch, daß durch Variation der Anregungsbedingungen — beim Einschalten von Selbstinduktion wächst z. B. Zahl und Schärfe der Metalllinien auf dem kontinuierlichen Grund — sich die Linien des Elektrodenmaterials nach Wunsch in Emission oder Absorption erhalten lassen. I. Wyneken (311) maß erstmalig nach einer photographisch-photometrischen Methode die Intensitätsverteilung des Unterwasserfunktenspektrums und fand bei 2850 A.E. ein Maximum, dem nach dem Planckschen Gesetz eine Temperatur von 10 000° C entspräche, doch ist der Intensitätsabfall zu beiden Seiten dieses Maximums gegenüber dem Spektrum der schwarzen Strahlung viel zu stark. Das Unterwasserfunktenspektrum wurde von den meisten For-

schern, so besonders von L. und E. Bloch, dem Wasserstoff zugeschrieben, nachdem festgestellt worden war, daß das Elektrodenmaterial keinen Einfluß auf das Kontinuum hat, doch wurde diese Theorie unhaltbar, als M. Curie (54) fand, daß auch gleichartige Entladungen in flüssigem Brom, Schwefel, Phosphor, Sauerstoff und Tetrachlorkohlenstoff im Gebiet 4000—8500 A.E. kontinuierliche Spektren ergeben, bei denen also im Vergleich zum Unterwasserfunken nur das Ultraviolett fehlt (ob dieses untersucht wurde, ist nicht angegeben). E. O. Hulburt (134, 135, 136) nahm demgegenüber einen Extremfall von Druckverbreiterung von Linien, besonders der Balmerlinien — in Unkenntnis der Versuche von Curie — an und suchte seine Ansicht durch eigene Experimente zu stützen. Er fand bei den Balmerlinien H_β , H_γ und H_δ bei Drucken von 250 mm Linienverbreiterungen bis zu 60 A.E. und stellte durch Beimischung von *He* und *N₂* fest, daß nur der Totaldruck für die Verbreiterung maßgebend ist, weshalb er den Starkeffekt als Ursache ansehen will. Weiter untersucht er kondensierte Entladungen in feuchter Luft sowie in einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, wo er wiederum starke Verbreiterungen der Balmerlinien fand, ohne daß man damit wesentlich weiter gekommen wäre.

Für die Deutung der ganzen Erscheinungen sehr wesentlich sind die Versuche mit sehr hohen Drucken und später auch Temperaturen, die zur Klärung gewisser astronomischer Fragen von einer Reihe amerikanischer Astrophysiker durchgeführt worden sind. Schon im Jahre 1903 haben so Hale und Kent (103) Versuche angestellt zum Zweck der Prüfung einer Theorie von Wilsing, der auffällige Veränderungen in den Spektren der „Neuen Sterne“ in der Zeit ihres Maximums im wesentlichen auf plötzliche Druckänderungen zurückführen wollte. Hale und Kent untersuchten deshalb die Veränderungen im Spektrum eines Eisenfunktens bei Druckanstieg bis zu 53 Atmosphären. Aus der mit astronomischer Genauigkeit ausgeführten Arbeit können hier nur die wesentlichsten, unser Problem betreffenden Ergebnisse wiedergegeben werden, während im übrigen auf die Originalarbeit, die auch ausgezeichnete Aufnahmen enthält, verwiesen sei. Hale und Kent stellten fest, daß bei steigendem Druck zunächst eine Selbstumkehr der Eisenlinien auftritt, der eine immer stärker werdende Verbreiterung der ursprünglichen Linie folgt¹⁾. Merkwürdig ist, daß die so

1) In diesem Zusammenhang sind interessant einige neue, noch unveröffentlichte Versuchsergebnisse aus dem Bonner Physikalischen Institut, wo Herr P. Lueg die Alkalien *Rb* und *Cs* im elektrischen Lichtbogen bei Atmosphärendruck im Gebiet 7000

entstehenden breiten Emissionsmaxima sich immer mehr nach Rot verschoben, während die selbstumgekehrten Linien am alten Ort sich gleichzeitig zu richtigen Absorptionslinien entwickeln. Bei 14 Atm. Druck sind die ursprünglichen Emissionslinien schon so verbreitert, daß sie ein kontinuierliches Emissionsspektrum vorzutäuschen beginnen, das sich mit weiter steigendem Druck immer deutlicher ausbildet. Bei dem erreichten Maximaldruck von 53 Atm. bestand das Spektrum nur noch aus scharfen Absorptionslinien auf einem hellen kontinuierlichen Grund, der sich lediglich noch durch eine ungleichmäßige Intensitätsverteilung von einem echten Kontinuum unterschied. Humphreys (137) setzte die beschriebenen Versuche mit verschiedenen Metallen in Lichtbogen bis zu einem Druck von 100 Atm. fort und bestätigte die Ergebnisse von Hale und Kent. Auch bei 100 Atm. fand er den hellen kontinuierlichen Grund noch nicht völlig gleichmäßig, doch würde man bei Betrachtung des betreffenden Kontinuums niemals an die Möglichkeit eines Entstehens aus verbreiterten Emissionslinien denken.

Erst anderthalb Jahrzehnte nach diesen Arbeiten führte Anderson (1, 2, 3) die Versuche fort mit seiner ganz neuartigen Methode zur Untersuchung glühender Metaldämpfe. Da Andersons Versuche gleichermaßen wegen ihrer Problemstellung wie wegen ihrer Ergebnisse interessant sind, seien sie etwas eingehender besprochen. Anderson geht aus von dem Gedanken an das in der Einleitung dieses Berichtes schon erwähnte Fixsternspektrum, das — ein besonders einfacher Fall — auch auftritt, wenn ein Meteorstück, mit großer Geschwindigkeit etwa der Sonne zustürzend, in deren Atmosphäre plötzlich unter einer hellen Leuchterscheinung verdampft. Überschlagsweise berechnet nun Anderson, welch große Energie hier in sehr kurzer Zeit auf eine ziemlich kleine Masse wirkt und eine Leuchterscheinung mit starkem kontinuierlichen Spektrum, das von Absorptionslinien überlagert ist, hervorruft. Die Methode Andersons, die das gleiche Ergebnis — Wir-

bis 9000 A. E. untersuchte. Herr Lueg fand hierbei nach seiner freundlichen Mitteilung eine enorme Verbreiterung der Serienlinien (bis über 70 A. E.) mit feiner, scharfer Selbstumkehr. Da dieselben Linien früher in einer Vakuumröhre scharf gefunden worden sind, ist die Verbreiterung zweifellos auf den Einfluß des höheren Drucks zurückzuführen. Daß die großen Verbreiterungen reell sind und nicht etwa durch Überexposition entstandene Lichthöfe darstellen, ergibt sich auf den Aufnahmen von Herrn Lueg mit schönster Klarheit aus der Tatsache, daß von dem dunklen Grund einer dieser verbreiterten Linien sich in Absorption scharf die in dieser Spektralgegend liegenden atmosphärischen Sauerstoffbanden abheben.

kung großer Energie in sehr kurzer Zeit auf sehr kleine Materiemenge — haben soll, besteht darin, daß er sehr dünne Metalldrähte durch eine plötzliche Kondensatorentladung zur Explosion bringt. Mittels eines Kondensators von 0,4 Mikrofara kann Anderson eine Energie von 30 Kalorien in der unglaublich kurzen, mit dem Drehspegel gemessenen Zeit von $\frac{1}{100\,000}$ sec. auf eine Masse von wenigen Milligramm wirken lassen und erzielt dadurch Wirkungen, wie man sie vorher nicht kannte. Läßt man die Drahtexplosion in freier Luft vor sich gehen, so zeigt ihr Spektrum sehr helle, stark verbreiterte Linien mit Selbstumkehr und ein schwaches, nach Violett zu intensiver werdendes Kontinuum. Explodiert der Draht dagegen in dem schmalen Schlitz eines kräftigen Holzblocks, so erhält man ein blendend helles, ganz gleichmäßig kontinuierliches Spektrum, von dem sich in Absorption die Linien des Drahtmetalls abheben, also im wesentlichen eine Analogie zum Spektrum des „explodierenden“ Meteors und zugleich den Extremfall der vorbeschriebenen Versuche. Um die Entstehung dieses Spektrums zu studieren, untersuchte Anderson die gleichen Explosionen in einem engen Holzrohr bei vermindertem Druck. Bei 20 mm waren die Linien noch sehr hell und recht scharf; zwischen 50 und 130 mm Druck bildete sich ein deutliches kontinuierliches Spektrum aus, und bei sämtlichen Linien trat Selbstumkehr auf, wobei die eigentliche, sehr verbreiterte Linie sich nach Rot verschob, so daß scheinbar schmale Absorptionslinien an der richtigen Stelle und an ihrer langwelligen Seite breite Emissionsbänder dem kontinuierlichen Grund überlagert waren. Von 200 mm Druck an war nur noch ein gleichmäßiges Kontinuum mit scharfen Absorptionslinien sichtbar, von denen ersteres bei weiterem Druckanstieg nur noch blendender wurde. Auf Grund eines Vergleiches der Belichtungszeiten zur Erzielung gleicher Schwärzungen berechnet Anderson, daß die Helligkeit seiner Explosionsspektren, aus der er eine Temperatur von etwa 20 000° ableitet, ungefähr die hundertfache der Sonnenoberfläche ist. Zwei unabhängige Bestimmungen des Explosionsdrucks in seiner Lichtquelle führten auf den gleichen Wert von etwa 50 Atm. bei Nickel, etwa 20 Atm. bei Eisendraht, woraus Anderson schließt, daß zur Erzeugung eines kontinuierlichen Spektrums ein übermäßig hoher Druck nicht unbedingt erforderlich sei. Erwähnt werden muß noch ein Einfluß des Metalls: unter sonst gleichen Bedingungen gab Nickel das hellste Licht, es folgten Eisen und Manganin, während Kupfer das relativ schwächste Kontinuum zeigte. Wie nicht anders zu erwarten, absorbiert der entstehende Metaldampf auch äußerst stark kon-

tinuierlich, schon in 2 mm Schichtdicke verschluckte er fast alles sichtbare Licht.

Nach Anderson haben noch Fukuda (90) und Hori (128) mit der neuen Methode gearbeitet und im wesentlichen nur Andersons Ergebnisse an weiteren Metallen bestätigt, so u. a. am *Mg*, *Ca* und an einem in einer Kapillare eingeschlossenen Quecksilberfaden.

Betrachten wir die Ergebnisse der in diesem Abschnitt geschilderten Untersuchungen, so finden wir, daß trotz vieler noch nicht geklärter Punkte zwei Grundtatsachen experimentell gut gesichert sind.

Erstens tritt bei Druck- und Temperatursteigerung in den meisten Spektren von Gasen und Dämpfen ein deutlicher kontinuierlicher Untergrund auf, der ohne jeden nachgewiesenen Zusammenhang mit Linien oder Banden steht. Er erscheint manchmal zuerst im Rot, manchmal im Violett und bedarf zu seiner Klärung noch genauerer experimenteller Untersuchung.

Durch die zuletzt besprochenen Arbeiten besser geklärt ist die zweite grundlegende Erscheinung, daß nämlich bei Temperatur- und Drucksteigerung durch bloße Verbreiterung von Emissionslinien ein helles, ganz gleichmäßiges Kontinuum entstehen kann, das den kontinuierlichen Grund an Intensität weit übertrifft. Wichtig erscheint hier neben eingehender Untersuchung verschiedener Entladungsarten — Abhängigkeit von der Frequenz! — besonders die Isolierung der Anregungsbedingungen, z. B. die allerdings nicht ganz einfache Trennung der Untersuchung des Einflusses von Temperatur und Druck auf die beschriebenen Änderungen der Spektren. Zu klären ist ferner die Frage, woher bei manchen Elementen manche Linien stark, andere wenig oder gar nicht verbreitern sowie eine große Zahl von Einzelheiten, so der Effekt, daß alle Metalllinien sich bei Verbreiterung nach Rot verschieben, während das bei den Balmerlinien jedenfalls nicht in diesem Ausmaß beobachtet worden ist.

Bei der in der Einleitung dieses Berichtes angeschnittenen Frage nach dem Zusammenhang der behandelten Gasspektren mit den kontinuierlichen Spektren glühender fester Körper sind wir vorläufig nur auf Vermutungen angewiesen, denn die naheliegende Annahme, daß die Andersonschen Spektren einen der gesuchten Übergangsfälle darstellen und wir durch sie auch einen stetigen Übergang von den Linienspektren zum Temperaturspektrum haben, muß erst quantitativ geprüft werden. Für eine weitere Arbeit auf diesem Gebiet sind also eingehende photometrische Untersuchungen der kontinuierlichen Gasspektren mit Anschluß an das Spektrum des schwarzen Strahlers erforderlich, und das in den letzten Jahren immer mehr vervollkommnete

registrierende Mikrophotometer bildet für diese Arbeit ja ein Hilfsmittel, das bis vor kurzem noch völlig fehlte.

Theorien, ja selbst brauchbare Arbeitshypothesen über den Ursprung der geschilderten Erscheinungen fehlen bisher völlig, denn die vorliegenden Arbeiten über Verbreiterung von Spektrallinien, wie die von Minkowski (189) und vielen Anderen, behandeln alle nur Linienverbreiterungen sehr kleinen Ausmaßes, und es muß erst untersucht werden, wie weit die Ergebnisse dieser Arbeiten auf die in unserem Fall auftretenden abnorm großen Effekte angewendet werden dürfen.

Schon in der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß mit diesen Temperatur-Druckspektren jedenfalls nahe verwandt sind die kontinuierlichen Spektren der Fixsterne, auf die im Rahmen dieses Berichtes näher einzugehen leider unmöglich ist. Es sei deshalb nur als wesentlich für unser Problem das Ergebnis einer sehr schönen photometrischen Arbeit von Storer (264) erwähnt. Dieser stellte nämlich fest, daß die Intensitätskurven der Fixsternspektren nur im Bereich 4200—6500 Å. die Intensitätsverteilung eines schwarzen Strahlers besitzen, daß gegenüber diesem ihre Intensität außerhalb der Grenzen aber stark abfällt (Analogie zum Unterwasserfunktenspektrum s. Wyneken (311)). Dabei war, wie zu erwarten, die Angleichung der Kurven der heißen Sterne an die Planckschen Kurven eine bessere als die der kühleren. Das Plancksche Strahlungsgesetz gilt also möglicherweise auch für die Intensitätsverteilung der kontinuierlichen echten Gasspektren, jedoch nur für die Grenzfälle sehr hohen Drucks (Analogie: fester glühender Körper) und sehr hoher Temperatur.

Literaturverzeichnis.

- 1) I. A. Anderson, *Astroph. Journ.* **51**, 37, 1920 (Temp.-Kontinua).
- 2) — *Proc. Nat. Acad. Amer.* **6**, 42, 1920 (Temp.-Kontinua).
- 3) — *Proc. Nat. Acad. Amer.* **8**, 231, 1922 (Temp.-Kontinua).
- 4) W. Anderson, *Zeitschr. f. Phys.* **20**, 166, 1923 (Sonnenkorona).
- 5) — *Zeitschr. f. Phys.* **28**, 299, 1924 (Sonnenkorona).
- 6) — *Zeitschr. f. Phys.* **33**, 273, 1925 (Sonnenkorona).
- 7) — *Zeitschr. f. Phys.* **34**, 453, 1925 (Sonnenkorona).
- 8) — *Zeitschr. f. Phys.* **35**, 757, 1925 (Sonnenkorona).
- 9) — *Zeitschr. f. Phys.* **37**, 342, 1926 (Sonnenkorona).
- 10) — *Zeitschr. f. Phys.* **38**, 530, 1926 (Sonnenkorona).
- 11) — *Zeitschr. f. Phys.* **41**, 51, 1926 (Sonnenkorona).
- 12) E. v. Angerer u. A. Müller, *Physik. Zeitschr.* **26**, 643, 1925 (Halogene).

- 13) M. Asterblumowna, C. R. séances polon. **3**, 79, 1927 (*Hg*).
- 14) J. Attfield, Phil. Trans. **152** (I), 223, 1862 (Flammenkont.).
- 15) G. Balasse, C. R. **184**, 1002, 1927 (*Cs*, *Cd*).
- 16) — C. R. **184**, 1320, 1927 (*Hg*).
- 17) — Bull. de Belge (5) **13**, 543, 1927 (Metallkont.).
- 18) — C. R. **186**, 310, 1928 (Allg. üb. Kont.).
- 19) F. Baldet, Ann. de l'Obs. d'Astr. Phys. de Paris **7**, 1, 1926 (Kometen).
- 20) — „Recherches sur la constitution des comètes et sur les spectres du carbone“, Orléans 1926.
- 21) Z. Bay u. W. Steiner, Zeitschr. f. Phys. **45**, 337, 1927 (Wasserstoffkont.).
- 22) — Zeitschr. f. Phys. Chem. **1**, 239, 1928 (Wasserstoff).
- 23) — Zeitschr. f. Elektrochem. 1928, 657 (Wasserstoff).
- 24) — Zeitschr. f. Phys. 1929 (Wasserstoff).
- 25) R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926 (Sauerstoff).
- 26) P. M. S. Blacket u. J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **34**, 389, 1925 (Wasserstoff).
- 27) L. u. E. Bloch, C. R. **174**, 1456, 1922 (Unterwass.-Funke).
- 28) — Journ. de Phys. et le Radium (6) **3**, 309, 1922 (Unterwass.-Funke).
- 29) N. T. Bobrovnikoff, Phys. Rev. (2) **29**, 210, 1927 (Kometen).
- 30) — Astroph. Journ. **66**, 145, 1927 (Kometen).
- 31) — Astroph. Journ. **66**, 439, 1927 (Kometen).
- 32) — Lick Obs. Bull. **408**, 18, 1929 (Kom. u. and. astr. Kont.).
- 33) N. Bohr, Phil. Mag. (6) **26**, 1, 1913 (Atomgrenzkont.).
- 34) — Kopenhagener Akad. Part II, § 6. Deutsche Übersetzung Braunschweig 1922 (Atomgrenzkont.).
- 35) L. de Boisbaudrau, „Spectres lumineux“, Paris 1874 (Flammenkont.).
- 36) K. F. Bonhoeffer, Zeitschr. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924 (Wasserstoff).
- 37) — u. E. Farkas, Zeitschr. f. phys. Chem. **134**, 337, 1928 (diff. Band.).
- 38) — u. W. Steiner, Zeitschr. f. phys. Chem. **122**, 287, 1926 (*HJ*).
- 39) M. Born u. J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **31**, 411, 1925 (Quasimoleküle).
- 40) — W. Heisenberg u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **35**, 557, 1926 (Atomgrenzk.).
- 41) P. Bovis, Ann. d. Phys. (10) **10**, 232, 1928 (Halogene).
- 42) C. I. Brasefield, Phys. Rev. (2) **33**, 925, 1929 (Wasserstoff).
- 43) L. F. Brown, Science (N. S.) **69**, 191, 1929 (*Hg*).
- 44) R. Brunetti, Lincei Rend. (6) **2**, 252, 1925.
- 45) A. Carst, Ann. d. Phys. (4) **75**, 665, 1924 (Wasserstoff).
- 46) C. D. Child, Phys. Rev. **17**, 270, 1921 (*Hg*).
- 47) — Astroph. Journ. **55**, 329, 1922 (*Hg*).
- 48) Ch'ing-Sung Yü, Lick Bull. **12**, 104, 1926 (*H*-Grenzkont.).
- 49) H. Chrétien, C. R. **145**, 549, 1907 (Kometen).
- 50) G. Ciamician, Wien. Ber. **78** (2), 873, 1879 (Druckkont.).
- 51) G. B. Clinscales, Phys. Rev. **30**, 608, 1910 (Druckkont.).
- 52) W. H. Crew u. E. O. Hulburt, Phys. Rev. **27**, 800, 1926 (Wasserstoff).
- 53) — — Phys. Rev. **28**, 936, 1926 (Wasserstoff).
- 54) M. Curie, C. R. **177**, 1021, 1923 (Unterflüss. Funke).
- 55) L. H. Dawson u. W. H. Crew, Phys. Rev. **31**, 1109, 1928 (*Hg*).
- 56) P. Debye, Physik. Zeitschr. **18**, 428, 1917 (Atomgrenzkont.).
- 57) C. H. Dibbits, Pogg. Ann. **122**, 497, 1864 (Flammenkont.).
- 58) G. H. Dieke u. J. J. Hopfield, Zeitschr. f. Phys. **40**, 299, 1927 (*H₂*-Grenzkont.).
- 59) Donati, Astron. Nachricht. **62**, 378, 1864 (Kometen).
- 60) K. E. Dorsch u. H. Kallmann, Zeitschr. f. Phys. **44**, 565, 1927 (Wasserstoff).
- 61) H. W. Dove, Pogg. Ann. **104**, 186, 1858 (Kont. in Geißleröhren).
- 62) J. Duclaux, C. R. **158**, 1879, 1914.
- 63) — C. R. **173**, 1355, 1921.
- 64) J. Dufay, C. R. **182**, 1331, 1926 (Blitz-Kont.).
- 65) M. Duffieux, C. R. **184**, 1434, 1927 (*Hg*).
- 66) A. Dufour, Ann. de Chim. et de Phys. **9**, 361, 1906 (Wasserstoff).
- 67) E. G. Dymond, Zeitschr. f. Phys. **34**, 553, 1925 (Molekülgrenzkont.).
- 68) J. M. Eder u. E. Valenta, „Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse“, Wien 1903.
- 69) P. S. Epstein, Proc. Amsterdam **23**, 1194, 1921 (Atomgrenzkont.).
- 70) — u. M. Muskat, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 405, 1929 (Atomgrenzkont.).
- 71) E. J. Evans u. G. N. Antonoff, Astroph. Journ. **34**, 277, 1911 (Selen).
- 72) E. J. Evans, Astroph. Journ. **32**, 1, 1910 (Halog.).
- 73) — Astroph. Journ. **32**, 291, 1910 (Halog.).
- 74) — Astroph. Journ. **36**, 228, 1912 (Tellur).
- 75) — Phil. Mag. **31**, 55, 1916 (Halogenide).
- 76) J. Evershed, Phil. Trans. A. **197**, 399, 1901 (Balmergrenzkont.).
- 77) A. Fowler, Monthl. Not. **70**, 176, 1909 (Kometen).
- 78) — Monthl. Not. **70**, 484, 1910 (Kometen).
- 79) J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **5**, 428, 1921 (Elektr. aff. Sp.).
- 80) — Zeitschr. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926 (Molekülgrenzkont.).
- 81) — u. W. Grotrian, Zeitschr. f. Phys. **4**, 89, 1921 (*Hg*).
- 82) — — Zeitschr. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922 (*Hg*).
- 83) — u. H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **43**, 164, 1927 (*Agf*).
- 84) — — Zeitschr. f. Phys. **44**, 607, 1927 (*AgBr*, *AgCl*).
- 85) — H. Kuhn u. G. Rollefson, Zeitschr. f. Phys. **43**, 155, 1927 (Alkal-Halog.).
- 86) — u. R. W. Wood, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 84, 1911 (Halog.).
- 87) E. Frankland, Liebigs Ann. **6**, Suppl.-Bd., 311, 1868 (Druckkont.).
- 88) J. M. Freeman, Astroph. Journ. **64**, 122, 1926 (Wasserstoff).
- 89) E. Fues, Ann. d. Phys. (4) **81**, 195, 1926 (Intens. d. Atomgrenzkont.).
- 90) M. Fukuda, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **6**, 1, 1927 (Temp.-Kont.).
- 91) H. G. Gale u. G. S. Monk, Phys. Rev. **29**, 211, 1927 (Halog.).
- 92) A. S. Ganesan, Indian Journ. of Phys. **3**, 95, 1928 (Neon-Kont.).
- 93) G. Gehlhoff u. K. Rottgardt, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 402, 1910 (Alkal.).

- 94) E. Gehrcke, Zeitschr. f. techn. Phys. **4**, 194, 1923 (Wasserstoff).
- 95) — u. E. Lau, Berl. Ber. 1923, 242 (Wasserstoff).
- 96) — — Ann. d. Phys. **76**, 673, 1925 (Wasserstoff).
- 97) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **24**, 467, 1923 (Halog.).
- 98) — u. F. Gromann, Zeitschr. f. Phys. **18**, 239, 1923 (Halog.).
- 99) — — Naturwissenschaften **13**, 608, 1925 (Halog.).
- 100) M. Gouy, Ann. de Chim. et Phys. (5) **18**, 1, 1879 (Flammenkont.).
- 101) W. Grottrian, Zeitschr. f. Phys. **5**, 148, 1921 (Hg).
- 102) A. Hagenbach u. H. Konen, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **1**, 342, 1903 (Hg).
- 103) G. E. Hale u. N. A. Kent, Publ. Yerkes Obs. **3**, I. 29, 1903 (Druckkont.).
- 104) L. Harris, Nature **118**, 482, 1926.
- 105) — Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 690, 1928.
- 106) G. H. Harrison, Phys. Rev. **24**, 466, 1924 (Atomgrenzkont.).
- 107) W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. **49**, 384, 1891 (Hg).
- 108) — Phil. Trans. A. **185**, 161, 1894 (Alkali-Flamm.).
- 109) — Proc. Roy. Soc. **76**, 428, 1905 (Hg).
- 110) — Proc. Roy. Soc. **79**, 242, 1907 (Alkali-Flamm.).
- 111) J. Hartmann, Physik. Zeitschr. **18**, 429, 1917 (Balmergrenzkont.).
- 112) V. Henri, „Structure des molecules“, Paris 1925 (diff. Band.).
- 113) — u. S. A. Schou, Zeitschr. f. Phys. **49**, 774, 1928 (diff. Band.).
- 114) — u. M. C. Teves, C. R. **179**, 1156, 1924 (diff. Band.).
- 115) — u. R. Wurmser, Journ. de Phys. **8**, 289, 1927 (diff. Band.).
- 116) G. Herzberg, Physik. Zeitschr. **28**, 727, 1927 (Wasserstoff).
- 117) — Ann. d. Phys. **84**, 553, 1927 (Wasserstoff).
- 118) — Ann. d. Phys. **84**, 565, 1927 (Wasserstoff).
- 119) — Zeitschr. f. Phys. **46**, 878, 1928 (Sauerstoff).
- 120) E. Hiedemann, Zeitschr. f. Phys. **50**, 618, 1928 (Wasserstoff).
- 121) F. Himstedt u. H. v. Dechend, Physik. Zeitschr. **9**, 852, 1908 (Wasserstoff).
- 122) F. S. Hogg, Journ. of the Roy. Astron. Soc. Canada **23**, 57, 1929 (Kometen).
- 123) P. R. Hogness u. J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **44**, 26, 1927 (Molekülgrenzkont.).
- 124) R. Holm u. Th. Krüger, Physik. Zeitschr. **20**, 1, 1919 (Wasserstoff).
- 125) J. Holtsmark, Physik. Zeitschr. **20**, 88, 1919 (Atomgrenzkont.).
- 126) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **20**, 573, 1922 (H_2 -Grenzkont.).
- 127) — Phys. Rev. **29**, 356, 1927 (N_2 -Grenzkont.).
- 128) T. Hori, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **4**, 59, 1926 (Temp.-Kont.).
- 129) F. Horton u. A. C. Davies, Phil. Mag. **46**, 872, 1923 (Wasserstoff).
- 130) — — Nature **113**, 273, 1924 (Wasserstoff).
- 131) F. G. Houtermans, Zeitschr. f. Phys. **41**, 140, 1927 (Hg).
- 132) J. Huddleston, Phys. Rev. **18**, 327, 1921 (Druck-Kontinuum).
- 133) W. u. Lady Huggins, „Atlas of representative stellar spectra“, London 1899 (Atomgrenzkontinua).
- 134) E. O. Hulbert, Phys. Rev. **22**, 24, 1923 (Linienverbreiterung).
- 135) — Phys. Rev. **23**, 107, 1924 (Linienverbreiterung).
- 136) — Journ. Frankl. Inst. **201**, 777, 1926 (Linienverbreiterung).
- 137) W. J. Humphreys, Astroph. Journ. **26**, 18, 1907 (Druck-Kontinua).
- 138) A. Jablonski, Zeitschr. f. Phys. **45**, 878, 1927 (Cd).
- 139) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. **110**, 365, 1926 (Halogenid).
- 140) H. Jezewsky, C. R. Soc. Pol. de phys. **3**, 161, 1927 (Hg).
- 141) — Journ. de Phys. et le Radium (6) **9**, 278, 1928 (Wasserst. u. Hg).
- 142) M. C. Johnson, Monthl. Not. **85**, 813, 1925 (Atomgrenzkont.).
- 143) — Monthl. Not. **86**, 300, 1926 (Atomgrenzkont.).
- 144) W. Jungjohann, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr. **9**, 84, 1910 (Wasserstoff).
- 145) A. Kalähne, Wied. Ann. **65**, 815, 1898 (Halog., Hg, Cd).
- 146) J. Kaplan, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 760, 1927 (Wasserstoff).
- 147) W. Kasperowicz, Elektrochem. Zeitschr. **27**, 24, 1920 (Unterwasserfunke).
- 148) H. Kayser, „Handbuch der Spektroskopie“, Bd. II.
- 149) C. Kenty u. L. A. Turner, Phys. Rev. **31**, 710, 1928 (Ar.-Nachleucht.).
- 150) L. Kilching, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie **15**, 293, 1916 (Halog.).
- 151) G. Kirchhoff u. R. Bunsen, Pogg. Ann. **110**, 161, 1860 (Flammenkont.).
- 152) — — Pogg. Ann. **113**, 337, 1861 (Flammenkont.).
- 153) V. Kondratjew, Nature **121**, 571, 1928 (Alkali-Halogenide).
- 154) — u. A. Leipunsky, Zeitschr. f. Phys. **50**, 366, 1928 (Halogene).
- 155) — — Zeitschr. f. Phys. **56**, 353, 1929 (Halogene).
- 156) H. Konen, Ann. d. Phys. **65**, 257, 1898 (Halog.).
- 157) — Ann. d. Phys. **9**, 742, 1902 (Unterwasserfunke).
- 158) E. Körnicke, Zeitschr. f. Phys. **33**, 219, 1925 (Hg).
- 159) R. de Kronig, Zeitschr. f. Phys. **50**, 347, 1928 (diff. Band. theor.).
- 160) H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **39**, 77, 1926 (Halogene).
- 161) R. Ladenburg, Jahrb. d. Radioakt. **17**, 430, 1921 (Atomgrenzkont.).
- 162) E. R. Laird, Astroph. Journ. **14**, 85, 1901 (Halogene).
- 163) St. Landau u. H. Piwnikiewicz, Physik. Zeitschr. **14**, 381, 1913 (Hg).
- 164) E. Lau, Ann. d. Phys. **77**, 183, 1925 (Wasserstoff).
- 165) — — Naturwissenschaften **14**, 982, 1926 (Wasserstoff).
- 166) Lawson, Phil. Mag. **26**, 966, 1913 (Wasserstoff).
- 167) F. Leder, Ann. d. Phys. **24**, 305, 1907 (Alkalien).
- 168) S. W. Leifson, Astroph. Journ. **63**, 73, 1926 (Molekülgrenzkont.).

- 169) H. B. Lemon, *Nature* **113**, 127, 1924 (Wasserstoff).
- 170) — *Nature* **113**, 570, 1924 (Wasserstoff).
- 171) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* **17**, 197, 1905 (Flammenkontinuum).
- 172) Mc. Lennan, *Proc. Roy. Soc.* **88**, 284, 1913 (Halogene).
- 173) — *Proc. Roy. Soc.* **91**, 23, 1916 (Halogene).
- 174) — u. E. Edwards, *Phil. Mag.* **30**, 695, 1915 (Zn, Cd, Hg).
- 175) E. P. Levis, *Science* **41**, 947, 1915 (Wasserstoff).
- 176) — *Phys. Rev.* **16**, 367, 1920 (Wasserstoff).
- 177) St. van der Lingen, *Zeitschr. f. Phys.* **6**, 403, 1921 (Cd).
- 178) — u. R. W. Wood, *Astroph. Journ.* **54**, 149, 1921 (Hg).
- 179) — *Zeitschr. f. Phys.* **10**, 38, 1922 (Hg).
- 180) G. D. Liveing, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **12**, 337, 1904 (Halog.).
- 181) — u. Dewar, *Proc. Roy. Soc.* **49**, 217, 1891 (Druckkont.).
- 182) H. Ludendorff, *Berl. Ber.* **5**, 83, 1925 (Korona).
- 183) E. B. Ludlam u. W. West, *Proc. Edinburgh Soc.* **44**, 185, 1924 (Halog.).
- 184) Th. Lyman, *Nature* **118**, 156, 1926 (Druckkontinuum).
- 185) — *Astroph. Journ.* **60**, 1, 1924 (Druckkontinuum).
- 186) R. Mecke, *Ann. d. Phys.* **71**, 104, 1923 (Halog.).
- 187) T. R. Merton u. S. Barrat, *Phil. Trans.* **222**, 369, 1922 (Wasserstoff).
- 188) E. Meyer, *Zeitschr. f. Phys.* **37**, 639, 1926 (Hg).
- 189) R. Minkowski, *Zeitschr. f. Phys.* **55**, 16, 1929 (Linienverbreiterung).
- 190) F. L. Mohler, *Phys. Rev.* **31**, 187, 1928 (Atomgrenzkontinuum).
- 191) B. E. Moore, *Astroph. Journ.* **54**, 191, 1921 (Metall dampfkontinua).
- 192) — *Astroph. Journ.* **54**, 246, 1921 (Metall dampfkontinua).
- 193) H. R. Moore, *Science* **66**, 543, 1927 (Hg-Edelgasbanden).
- 194) S. Mrozowski, *Zeitschr. f. Phys.* **50**, 657, 1928 (Hg).
- 195) — *Zeitschr. f. Phys.* **54**, 422, 1929 (Hg).
- 196) — *Zeitschr. f. Phys.* **55**, 338, 1921 (Hg).
- 197) A. Müller, *Ann. d. Phys.* **82**, 39, 1927 (Alkalihalogenide).
- 198) G. Nakamura, *Jap. Journ. Phys.* **1**, 1, 1922 (Hg).
- 199) F. H. Newman, *Phil. Mag.* **646**, 420, 1923 (Alkalien).
- 200) — *Phil. Mag.* **48**, 159, 1924 (Alkalien).
- 201) — *Phil. Mag.* (7) **6**, 807, 1928 (Wasserstoff).
- 202) J. W. Nicholson, *Monthl. Not.* **85**, 253, 1925 (Balmergrenzkont.).
- 203) H. Niewodniczanski, *Nature* **117**, 555, 1926 (Hg).
- 204) — *Nature* **118**, 877, 1926 (Hg).
- 205) — *C. R. Soc. Pol. Phys.* **3**, 31, 1927 (Hg).
- 206) — *Zeitschr. f. Phys.* **49**, 59, 1928 (Hg).
- 207) O. Oldenberg, *Zeitschr. f. Phys.* **18**, 1, 1923 (Halog.).
- 208) — *Zeitschr. f. Phys.* **25**, 136, 1924 (Halog.).
- 209) — *Zeitschr. f. Phys.* **27**, 189, 1924 (Halogene).
- 210) — *Zeitschr. f. Phys.* **41**, 1, 1927 (Wasserstoff).
- 211) — *Zeitschr. f. Phys.* **47**, 184, 1927 (Hg).
- 212) — *Zeitschr. f. Phys.* **51**, 605, 1928 (Hg).
- 213) — *Zeitschr. f. Phys.* **55**, 1, 1929 (Hg).
- 214) — *Zeitschr. f. Phys.* **56**, 563, 1929 (Molekülgrenzkont.).
- 215) J. R. Oppenheimer, *Zeitschr. f. Phys.* **41**, 268, 1927 (Atomgrenzkont.).
- 216) L. S. Ornstein u. M. Minnaert, *Zeitschr. f. Phys.* **43**, 404, 1927 (Atomgrenzkont.).
- 217) F. Paschen, *Berl. Ber.* 1926, 135 (H₂-Grenzkontinuum).
- 218) F. S. Phillips, *Proc. Roy. Soc.* **89**, 39, 1913 (Hg).
- 219) Pienkowski, *Bull. Acad. Pol. (A)* **11**, 241, 1928 (Hg).
- 220) — *Zeitschr. f. Phys.* **50**, 787, 1928 (Hg).
- 221) Piwnikiewicz, *Rozpr. Ak. Um. Krakow (A)* **14**, 61, 1914 (Hg).
- 222) J. Plücker, *Cosmos* **21**, 283 u. 312, 1862 (Flammenkontinua).
- 223) — u. W. Hittorf, *Phil. Trans.* **155** (I), 22, 1865 (Wasserstoff).
- 224) P. Pringsheim, *Zeitschr. f. Phys.* **5**, 130, 1921 (Halogene).
- 225) — *Zeitschr. f. Phys.* **7**, 206, 1921 (Halogene).
- 226) — „Fluoreszenz und Phosphoreszenz . . .“, Berlin 1923.
- 227) — u. B. Rosen, *Zeitschr. f. Phys.* **50**, 1, 1928 (Halogene).
- 228) — u. Terenin, *Zeitschr. f. Phys.* **47**, 330, 1928 (Hg).
- 229) S. Ray, *Physik. Zeitschr.* **27**, 627, 1926.
- 230) Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.* **108**, 262, 1925 (Hg).
- 231) — *Proc. Roy. Soc.* **111**, 456, 1926 (Hg).
- 232) — *Nature* **118**, 767, 1926 (Hg).
- 233) — *Proc. Roy. Soc.* **114**, 620, 1927 (Hg).
- 234) — *Proc. Roy. Soc.* **116**, 702, 1927 (Hg).
- 235) — *Proc. Roy. Soc.* **119**, 349, 1928 (Hg).
- 236) — *Nature* **123**, 127, 1929 (Hg).
- 237) — *Nature* **123**, 488, 1929 (Hg).
- 238) G. Ribaud, *Ann. de Phys.* **12**, 107, 1919 (Halogene).
- 239) O. W. Richardson u. T. Tanaka, *Nature* **113**, 192, 1923 (Wasserstoff).
- 240) — — *Proc. Roy. Soc.* **108**, 640, 1924 (Wasserstoff).
- 241) B. Rosen, *Zeitschr. f. Phys.* **43**, 69, 1927 (diff. Banden b. S).
- 242) — *Zeitschr. f. Phys.* **52**, 16, 1928 (diff. Banden).
- 243) H. Rosenberg, *Astroph. Journ.* **30**, 267, 1908 (Kometen).
- 244) G. Salet, *Pogg. Ann.* **147**, 320, 1872 (Halog.).
- 245) O. Schenk, *Zeitschr. f. anal. Chem.* **12**, 387, 1873 (Druckkontinuum).
- 246) E. Schmidt, *Zeitschr. f. Phys.* **31**, 475, 1925 (Hg).
- 247) H. Schüler u. K. L. Wolf, *Zeitschr. f. Phys.* **33**, 42, 1925 (Wasserstoff).
- 248) — — *Zeitschr. f. Phys.* **35**, 477, 1926 (Wasserstoff).
- 249) A. Schuster, *Phil. Trans.* **170**, 37, 1879 (Sauerstoff).
- 250) R. Seeliger, *Physik. Zeitschr.* **30**, 329, 1929 (Grenzkontinua).
- 251) — u. E. Pommerrenig, *Ann. d. Phys.* (4) **59**, 589, 1919 (Wasserstoff).
- 252) N. Siracusano, *Lincei Rend.* (6) **7**, 835, 1928 (Halogene).
- 253) V. D. Snyder, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **49**, 2510, 1927 (Unterwasserfunke).
- 254) K. Sommermeyer, *Zeitschr. f. Phys.* **56**, 548, 1929 (Alkalihalogenide).
- 255) J. Stark, *Ann. d. Phys.* **16**, 490, 1905 (Hg).
- 256) — *Ann. d. Phys.* **52**, 255, 1917 (Allg. Kont.-Theor.).

- 257) J. Stark, M. Görcke u. M. Arndt, Ann. d. Phys. **54**, 81, 1917 (Wasserstoff).
 258) — u. G. Wendt, Physik. Zeitschr. **14**, 561, 1913 (*Hg*).
 259) — — Physik. Zeitschr. **14**, 567, 1913 (*Hg*).
 260) W. Steubing, Physik. Zeitschr. **10**, 466, 1909 (*Hg*).
 261) — Ann. d. Phys. **58**, 55, 1919 (Halogene).
 262) — Ann. d. Phys. **64**, 673, 1921 (Halogene).
 263) — Zeitschr. f. Phys. **32**, 159, 1925 (Halogene).
 264) N. W. Storer, Lick Obs. Bull. **410**, 41, 1929 (Photom. v. Sternsp.).
 265) H. Stücklen, Zeitschr. f. Phys. **30**, 24, 1924 (Unterwasserfunke).
 266) O. Stuhlmann, Jr. u. M. W. Trawick, Phys. Rev. **33**, 287, 1929 (*Hg*).
 267) Y. Sugiura, Zeitschr. f. Phys. **44**, 190, 1927 (Grenzkont.).
 268) — Journ. de Phys. et le Radium **8**, 113, 1927 (Atomgrenzkont.).
 269) Y. Takahashi, Jap. Journ. Phys. **4**, 103, 1927 (Wasserstoff).
 270) — u. Y. Hukamoto, Sc. Reports Tōhoku Univ. **17**, 675, 1928 (Wasserstoff).
 271) T. Takamine, Zeitschr. f. Phys. **37**, 72, 1926 (*Hg*).
 272) J. T. Tate, Phys. Rev. **25**, 110, 1925 (*Hg*).
 273) A. Terenin, Zeitschr. f. Phys. **44**, 713, 1927 (Molekülgrenzkont.).
 274) B. Trumphy, Zeitschr. f. Phys. **47**, 804, 1928 (*Na*).
 275) H. C. Urey u. J. R. Bates, Phys. Rev. **33**, 279, 1929 (Halogene).
 276) W. H. Mc. Vicker, J. K. Marsh u. A. W. Stewart, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1351, 1924 (Mol.-Grenzkont.).
 277) — — Journ. Amer. Chem. Soc. **128**, 17, 1926 (Luminesz.-Kont.).
 278) K. Vogt u. J. Koenigsberger, Zeitschr. f. Phys. **13**, 292, 1922 (Halogene).
 279) H. Volkringer, C. R. **183**, 780, 1926 (*Hg*).
 280) — C. R. **184**, 150, 1927 (*Hg*).
 281) — C. R. **186**, 1717, 1928 (*Zn*).
 282) — C. R. **188**, 321, 1929 (*Hg*).
 283) Walter u. S. Barrat, Proc. Roy. Soc. **122**, 201, 1928 (*Hg*).
 284) E. Warburg, Wied. Ann. **40**, 14, 1890 (*Hg*).
 285) H. E. Watson, Proc. Roy. Soc. **82**, 189, 1909 (Wasserstoff).
 286) G. Wendt u. R. A. Wetzel, Ann. d. Phys. **50**, 419, 1916 (Wasserstoff).
 287) F. R. Weston, Proc. Roy. Soc. **109**, 185, 1925 (Flammenkont.).
 288) M. Weth, Ann. d. Phys. **62**, 589, 1920 (Wasserstoff).
 289) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **57**, 447, 1896 (Alkalien).
 290) — — Wied. Ann. **57**, 454, 1896 (*Hg*).
 291) J. G. Winans, Phys. Rev. **31**, 710, 1928 (*HgZn*).
 292) J. G. Winans u. E. C. G. Stueckelberg, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 678, 1928 (Wasserstoff).
 293) E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926 (Molekülgrenzkont.).
 294) K. L. Wolf, Zeitschr. f. Phys. **35**, 490, 1926 (Halogene).
 295) R. W. Wood, Astroph. Journ. **26**, 41, 1907 (*Hg*).
 296) — Astroph. Journ. **29**, 100, 1909 (Atomgrenzkont. *Na*).
 297) — Phil. Mag. (6) **18**, 530, 1909 (Atomgrenzkont. *Na*).
 298) — Phys. Opt. 1911, 513 (Atomgrenzkont. *Na*).
 299) — Proc. Roy. Soc. **97**, 455, 1920 (Wasserstoff).
 300) — u. D. V. Guthrie, Astroph. Journ. **29**, 211, 1909 (*Cd*, *Tl*).
 301) — u. C. F. Meyer, Phil. Mag. **30**, 454, 1915 (Halogene).
 302) — u. VoB, Nature **121**, 418, 1928 (*Hg*).
 303) W. H. Wright, Lick Obs. Bull. **9**, 54, 1917 (Balmergrenzkont.).
 304) — Publ. Lick Obs. **13**, 256, 1918 (Balmergrenzkont.).
 305) — Proc. Amer. Phil. Soc. **49**, 530, 1920 (Wasserstoff).
 306) — Lick Obs. Bull. **10**, 101, 1921 (Balmergrenzkont.).
 307) — Nature **109**, 810, 1922 (Balmergrenzkont.).
 308) A. Wüllner, Pogg. Ann. **135**, 504, 1868 (Wasserstoff).
 309) — Pogg. Ann. **137**, 337, 1869 (Druckkontinua).
 310) — Pogg. Ann. **147**, 321, 1872 (Druckkontinua).
 311) J. Wyneken, Ann. d. Phys. (4) **86**, 1071, 1928 (Unterwasserfunke).
- Nachtrag bei der Korrektur:
- 312) E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928 (Molekül-Grenzkontinua).
 313) D. Chalonge u. Lambrey, C. R. **188**, 1104, 1929 (Wasserstoff).
 314) — u. Ny Tsi Zé, C. R. **189**, 243, 1929 (Wasserstoff).
 315) I. M. Eder u. E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **68**, 437, 1900 (Drucksp. *Cl*).
 316) — — Denkschr. Wien. Akad. **68**, 523, 1900 (Drucksp. *Br*).
 317) J. Holtzmark, Zeitschr. f. Phys. **54**, 761, 1929 (Drucksp.).
 318) G. Joos, Physik. Zeitschr. **30**, 168, 1929 (Drucksp.).
 319) J. Kaplan, Phys. Rev. **33**, 638, 1929 (Wasserstoff).
 320) F. W. Loomis u. A. A. Allen, Phys. Rev. **33**, 639, 1929 (Halog.).
 321) R. Mecke u. R. Wildt, Zeitschr. f. Phys. **58**, 1929 (Korona).
 322) H. Niewodniczanski, Zeitschr. f. Phys. **55**, 676, 1929 (*Hg*).
 323) W. N. Thornton u. W. H. Crew, Phys. Rev. **33**, 1072, 1929 (*Hg*)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Schallaufnahme durch das äußere Ohr¹⁾.

Von Joachim Tröger.

(Mitteilung aus dem Institut für Schwachstromtechnik der Techn. Hochschule Dresden.)

Die Wirkungsweise des Ohres bei der Schallaufnahme aus dem Luftmedium ist ein Problem, das einmal dadurch untersuchenswert erscheint, daß hier die Natur selbst einen Schallaufnahmeparat entwickelt hat, der in Hinsicht auf Empfindlichkeit und auf Umfang des Meßbereiches heute selbst mit den modernsten Hilfsmitteln der Technik noch nicht nachgebildet werden kann. Andererseits ist für die Konstruktion aller Apparate, die dem Ohr Schallenergien zuführen sollen, die Kenntnis der Aufnahmebedingungen am Ohr notwendig, insbesondere auch für alle Messungen, die mit einem sog. künstlichen Ohr gemacht werden, das ja die gleichen Aufnahmebedingungen wie das Ohr besitzen soll.

Umfassende Untersuchungen zu diesem Problem sind bisher in der Literatur nicht bekannt geworden. Die von Frank²⁾ entwickelte Theorie der Schalleitung im Ohr bietet mechanische Analogien, die jedoch wegen der fehlenden mechanischen Konstanten keine absoluten Rückschlüsse zulassen können. Wegel und Lane³⁾ geben als mechanischen Widerstand des Trommelfells den Wert von 20 — 30 cgs-Einheiten für das Verhältnis Druck zu Geschwindigkeit in einem Frequenzbereich von 200 — 4000 Hertz an, ein Wert, der ungefähr die Größenordnung treffen soll⁴⁾.

Über die Phasenzustände am Trommelfell ist im allgemeinen die Ansicht vertreten, daß die

1) Im Auszug vorgetragen auf der Sitzung des Gauvereines Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 3. Juni 1928 in Dresden.

2) O. Frank, Bayr. Akad. d. Wiss. 1923.

3) Bell System, Bd. 4, S. 375, Juli 1925.

4) Nach Abschluß vorliegender Arbeit wird eine Veröffentlichung im P. O. E. E. J. bekannt, die das gleiche Problem behandelt: W. West, Measurements of acoustical impedances of human ears, worin folgende Methode zur Messung angegeben wird: Ein Resonator in Rohrform wird von einem Schallsender erregt, durch ein Kondensatormikrophon wird der Schalldruck im Resonator gemessen. Der Schalldruck steht in direkter Beziehung zur Dämpfung im Resonator. Diese Beziehung wird durch Abschluß des Resonators mit bekannten Dämpfungsgrößen geeicht. Wird das Ohr an den Resonator gebracht, so kann durch Vergleich des gemessenen Schalldruckes auf das akustische Verhalten des Ohres geschlossen werden. Die für fünf Frequenzen angegebenen Meßwerte beziehen sich auf die untersuchte Kombination Ohr und Telephonmuschel, mit deren Hilfe das Ohr an den Resonator angelegt wird. Auf die Phasenzustände am Trommelfell können diese Meßwerte keinen Hinweis geben.

Druckamplitude vom Trommelfell die Schallempfindung hervorruft¹⁾. Dynamischen Charakter schreibt Weinberger²⁾ der Schallaufnahme zu.

I. Entwicklung der Meßmethode.

Der Kernpunkt des zur Untersuchung gestellten Problems ist das Verhalten des Trommelfells gegenüber dem zugeführten Schall. Dieses Verhalten ist charakterisierbar durch die Beziehung zwischen der angreifenden Kraft und der erzeugten Geschwindigkeit hinsichtlich der Größe und des zeitlichen Verhältnisses. Die mechanischen Größen Druck und Geschwindigkeit entsprechen den elektrischen Größen Spannung und Stromstärke. Mit dieser Analogie kann man sich die akustischen Verhältnisse durch die weit entwickelten Begriffe und Theorien der Elektrotechnik veranschaulichen und unter Umständen ein der elektrischen Meßtechnik bekanntes Prinzip zur Untersuchung des akustischen Problems übertragen.

Die Untersuchung am Trommelfell kann, mit der Sprache der Elektrotechnik gesagt, als Bestimmung vom Verhältnis Spannung zu Stromstärke am Trommelfell, d. h. als Bestimmung eines Widerstandes aufgefaßt werden. Die Bestimmung ist für Amplitude und Phase durchzuführen. Eine meßtechnische Bedingung wird dabei durch das Trommelfell gestellt, daß an dem zu messenden Widerstand selbst keine Meßinstrumente angebracht werden können, daß vielmehr nur eine Methode brauchbar ist, die indirekt irgend eine Rückwirkung des Widerstandes zur Messung ausnützt. Eine solche Methode stellt das in der Hochfrequenztechnik bekannte Lechersche Drahtsystem dar. Eine Drahtleitung wird elektrisch in seiner Eigenschwingung erregt. Durch Indikatoren kann die Strom- und Spannungsverteilung längs der Leitung ermittelt werden. Schaltet man an einem Ende der Leitung einen Widerstand ein, so werden die Zustände auf der Leitung beeinflusst. Aus der Änderung der Eigenschwingung bzw. der Strom- und Spannungsverteilung kann auf die Blindkomponente des zugeschalteten Widerstands, aus der Dämpfungsänderung auf die Wirkkomponente geschlossen werden.

Das Lechersche Drahtsystem läßt sich zur akustischen Messung in hervorragender Analogie durch eine Rohrleitung nachbilden, da die Phasen der Leitungscharakteristiken in beiden Fällen

1) Vgl. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. Bd. VIII. Akustik. Kap. 11, 4.

2) Weinberger, Proc. Inst. Rad. Eng. Bd. 12, S. 745, 1924.

ohmisch sind und ebenso auch die Dämpfung gering ist, wenn die akustische Leitung eine große Rohrweite besitzt. Von einem Rohrende aus wird die Rohrleitung durch einen Schallsender erregt, an das andere Rohrende wird der zu messende Widerstand, das Ohr, gebracht. Die Rohrkonstanten können (analog dem Leerlauf- und Kurzschlußversuch beim Lechersystem) durch Messung bei geschlossenem bzw. offenem Rohrende bestimmt werden. Bei Messung mit offenem Rohrende tritt allerdings Strahlung ein, so daß das Rohr durch einen gewissen Strahlungswiderstand abgeschlossen erscheint und außerdem in seiner wirksamen Länge verändert ist. Es ist daher die Messung bei Leerlauf (geschlossenes Rohrende) für die Konstantenbestimmung allein geeignet.

Die Messung der Druckverteilung im Rohr kann mit Hilfe des Kompensationstelephones vorgenommen werden, das von Tischner¹⁾ eingehend beschrieben ist. Die Rohrwandung wird an der Meßstelle durch eine Membran ersetzt, der an der Membran angreifende Schalldruck wird elektromagnetisch durch ein Telephon-Magnetsystem kompensiert. Die dem Magnetsystem zur Kompensation zugeführte elektrische Spannung ist dem Schalldruck an der Meßstelle proportional. Der Phasenwinkel der Kompensationsspannung gibt den Phasenwinkel des Druckes an der Meßstelle an, verschoben um den konstanten Betrag des elektro-akustischen Phasenwinkels des Kompensationstelephons. Die Kompensation selbst wird daran erkannt, daß die Membran stillsteht, nachweisbar durch einen an der Membran angebrachten Mikrophonkontakt. Gleichzeitig ist durch die Kompensation erreicht, daß an der Meßstelle Schallenergie weder entzogen noch zugeführt wird, der Zustand der Leitung wird also durch die Meßstelle nicht gestört.

Auf die Messung der Geschwindigkeitsgrößen kann verzichtet werden, solange die Erregungsbedingung am Schallsender konstant bleibt. Dies kann man schlechthin nicht annehmen, da der Schallsender mit einem Rohrsystem belastet wird, das in und außerhalb der Resonanz erregt werden muß. Ist diese Resonanz gleichzeitig eine Resonanz des Schallsenders, so wird dadurch die Endbedingung an der Erregungsstelle — Geschwindigkeit null — durch die vergrößerte Amplitude im Rohr verändert, was einer zusätzlichen Dämpfung entspricht. Will man einwandfreie Meßergebnisse erzielen, so muß diesem Punkte stets besondere Beachtung geschenkt werden.

Für die beabsichtigte Widerstandsbestimmung genügt die Ermittlung der Lage und Größe der

Druckmaxima und -minima, wofür der Nachweis später erbracht wird. Da es experimentell schlecht durchführbar ist, die Meßstelle längs der Rohrleitung zur Messung zu verschieben, so können die Maxima und Minima entweder durch Änderung der Leitungslänge oder durch Frequenzänderung zur Meßstelle hingebacht werden. An sich erscheint das Letztere vorteilhafter, da eine Frequenzänderung an einem elektrischen Tonfrequenzgenerator durch Kapazitätsänderung leicht und genau meßbar ausgeführt werden kann, während für eine Längenänderung die Rohrleitung wenigstens für eine gewisse Länge ineinander schiebbar zusammengestellt werden muß, womit Querschnittsänderungen und sonstige Fehlerquellen bedingt sind. Dennoch werden, sobald die Resonanzschärfe nicht sehr groß ist, bei Längenänderung der Leitung genauere Meßresultate erhalten als bei Frequenzänderung. Es gehen dann durch die Frequenzänderung soviel Frequenzabhängigkeiten der Meßapparatur ein, die sich ganz zufällig überlagern und unter Umständen die Ergebnisse vollkommen fälschen können. Für die vorliegenden Messungen ist daher die Längenänderung bevorzugt worden, unter der besonderen Vorsichtsmaßregel, daß die Leitungsgrößen jeweils für die zur Messung benutzten Rohrzusammenstellungen experimentell bestimmt wurden.

II. Mathematische Grundlagen der Meßmethode.

Die Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse in der Rohrleitung können auch mathematisch analog den Spannungs- und Stromverhältnissen auf elektrischen Leitungen behandelt werden.

Es bezeichnen:

- $\mathfrak{P}$ die Druckamplitude einer sinusförmigen Schallwelle am Ausgangspunkt,
- p die Druckamplitude an einer Stelle der Leitung,
- u die Geschwindigkeitsamplitude der Schallwelle am Ausgangspunkt,
- u die Geschwindigkeitsamplitude an einer Stelle der Leitung,
- ε die Schallgeschwindigkeit,
- γ das Übertragungsmaß, das ist die komplexe Summe des Dämpfungs- und des Winkelmaßes,

und schließlich die Indizes a bzw. b die Größen der einfallenden bzw. der reflektierten Schallwellen.

Dann gilt an der Stelle x der Rohrleitung für den Druck die Gleichung

$$p = (\mathfrak{P}_a + \mathfrak{P}_b) \cos \gamma x + (\mathfrak{P}_a - \mathfrak{P}_b) \sin \gamma x \quad (I)$$

für die Geschwindigkeit die Gleichung

$$u = (u_a + u_b) \cos \gamma x + (u_a - u_b) \sin \gamma x, \quad (II)$$

¹⁾ Tischner, ENT 1929.

wobei die Länge x vom Verbraucherende her zu rechnen ist.

Allgemein gilt für die Leitung, daß das Verhältnis Druck zu Geschwindigkeit der fortschreitenden Wellen stets gleich der Charakteristik $\mathfrak{Z}$ der Leitung ist, also

$$\mathfrak{Z} = \frac{\mathfrak{P}_a}{u_a} = - \frac{\mathfrak{P}_b}{u_b}. \quad (\text{III})$$

a) Berechnung für Leerlauf.

Für den Fall des Leerlaufes (Rohrende geschlossen) sind als Endbedingungen für die Leitung gegeben:

an der Stelle $x = 0$ $u_{x=0} = 0$,

an der Stelle $x = l$ $u_{x=l} = \text{const}$ (konst. Schallerregung.)

Wendet man nun Gleichung (II) für die Stelle $x = 0$ an, so erhält man

$$u_{x=0} = 0 = (u_a + u_b) \cos \gamma \cdot 0 + (u_a - u_b) \sin \gamma \cdot 0,$$

woraus

$$0 = u_a + u_b \quad \text{bzw.} \quad u_a = -u_b$$

und damit aus Gleichung (III):

$$\mathfrak{Z} = \frac{\mathfrak{P}_a}{u_a} = \frac{\mathfrak{P}_b}{u_b}$$

erhalten wird:

$$\mathfrak{P}_a = \mathfrak{P}_b.$$

Die Gleichungen (I) und (II) gehen dadurch in die einfache Form über:

$$p = 2 \mathfrak{P}_a \cos \gamma x \quad (\text{Ia})$$

$$u = 2 u_a \sin \gamma x. \quad (\text{IIa})$$

Aus der Erregungsbedingung $u_{x=l} = \text{const}$ ergibt sich nun:

$$u_{x=l} = \text{const} = 2 u_a \sin \gamma l$$

$$\text{bzw. } u_a = \frac{\text{const}}{2 \sin \gamma l},$$

so daß aus der Beziehung $\mathfrak{Z} = \frac{\mathfrak{P}_a}{u_a}$ $\mathfrak{P}_a$ bestimmt werden kann:

$$\mathfrak{P}_a = \text{const} \cdot \frac{\mathfrak{Z}}{2 \sin \gamma l},$$

wodurch die Gleichung (Ia) geschrieben werden kann:

$$p = \text{const} \cdot \frac{\mathfrak{Z}}{\sin \gamma l} \cdot \cos \gamma x. \quad (\text{Ib})$$

Wird mit Hilfe des Kompensationstelephons der Druck an der zweiten Druckmaximumstelle (vom Schallsender aus gerechnet) gemessen — an der ersten Druckmaximumstelle, also am Schallsender, läßt sich das Kompensationstelephon rein technisch schlecht anbringen, — so ist der Abstand der Meßstelle vom Schallsender stets eine halbe Wellenlänge, unter Vernachlässigung der kleinen Länge, die durch die Er-

regungsgeschwindigkeit vom Schallsender übernommen wird. Für diese Anordnung der Meßstelle ist der Druck an der Meßstelle p_m nach der Gleichung (Ib)

$$p_m = \text{const} \cdot \frac{\mathfrak{Z}}{\sin \gamma l} \cdot \cos \gamma \left(l - \frac{\lambda}{2} \right) \quad (\text{IV})$$

oder unter Berücksichtigung, daß

$$\gamma \frac{\lambda}{2} = \beta \frac{\lambda}{2} + j \alpha \frac{\lambda}{2} = \frac{\beta \lambda}{2} + j \pi:$$

$$p_m = \text{const} \mathfrak{Z} \left(\cos \gamma l \cdot \cos \frac{\beta \lambda}{2} - \sin \frac{\beta \lambda}{2} \right) \quad (\text{IVa})$$

$\frac{\beta \lambda}{2}$ ist meist eine kleine Größe, sodaß $\cos \frac{\beta \lambda}{2} \approx 1$

und $\sin \frac{\beta \lambda}{2} \approx 0$ gesetzt werden können. Es ist dann

$$p_m = \text{const} \cdot \mathfrak{Z} \cdot \cos \gamma l, \quad (\text{IVb})$$

das ist aber genau genommen der Druck, der sich aus Gleichung (Ib) für die Erregungsstelle $x = l$ ergibt. Die Druckmaxima längs der Rohrleitung unterscheiden sich nur um ein Geringes, solange die Dämpfung gering ist. Man kann dies aus der allgemeinen Beziehung $p = \text{const} \cdot \cos \gamma x$ leicht ableiten¹⁾. Es zeigt sich, daß die absoluten Beträge der örtlich aufeinanderfolgenden Maxima im Verhältnis stehen:

$$|A_{x=0}| : |A_{x=\frac{\lambda}{2}}| : |A_{x=l}| : \dots$$

$$= 1 : 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta \lambda}{2} \right)^2 : 1 + \frac{1}{2} (\beta \lambda)^2 : \dots$$

Da die Größe von $\frac{\beta \lambda}{2}$ in den ausgeführten

Messungen durchschnittlich 0,1 beträgt, ist der mit Gleichung (IVb) begangene Fehler kleiner als 1 Proz. für die absolute Größe von p_m .

Die Gleichung (IVb) kann weiter durch Trennung der reellen und imaginären Bestandteile behandelt werden:

$$\begin{aligned} p_m &= \text{const} \cdot \mathfrak{Z} \cos (\beta + j \alpha) l \\ &= \text{const} \cdot \mathfrak{Z} \cdot \cos \beta l \cos \alpha l + j \sin \beta l \sin \alpha l \\ &\quad \sin \beta l \cos \alpha l + j \cos \beta l \sin \alpha l \end{aligned} \quad (\text{V})$$

was in die Form gebracht werden kann:

$$p_m = c \cdot \frac{\sin 2 \beta l - j \sin 2 \alpha l}{\sin^2 \beta l + \sin^2 \alpha l} \quad (\text{VI})$$

Für sehr kleines βl , d. h. schwache Dämpfung kann βl für $\sin \beta l$ gesetzt werden.

$$\begin{aligned} p_m &= c \cdot \frac{2 \beta l - j \sin 2 \alpha l}{(\beta l)^2 + \sin^2 \alpha l} \\ &= 2 c \left[\frac{\beta l}{(\beta l)^2 + \sin^2 \alpha l} - j \frac{\sin \alpha l \cos \alpha l}{(\beta l)^2 + \sin^2 \alpha l} \right] \end{aligned} \quad (\text{VII})$$

1) S. Anhang Ziffer 1.

Solange $\sin \alpha l \gg \beta l$, kann $(\beta l)^2$ gegen $\sin^2 \alpha l$ vernachlässigt werden:

$$p_m = 2c \left[\frac{\beta l}{\sin^2 \alpha l} - j \cotg \alpha l \right]. \quad (\text{VII a})$$

Man erkennt daraus, daß für $\beta l \approx 0$ die Blindkomponente des Druckes durch eine Kotangens-Funktion bestimmt ist. Nur an der Stelle $\alpha l = \pi$ kann die Vernachlässigung nicht

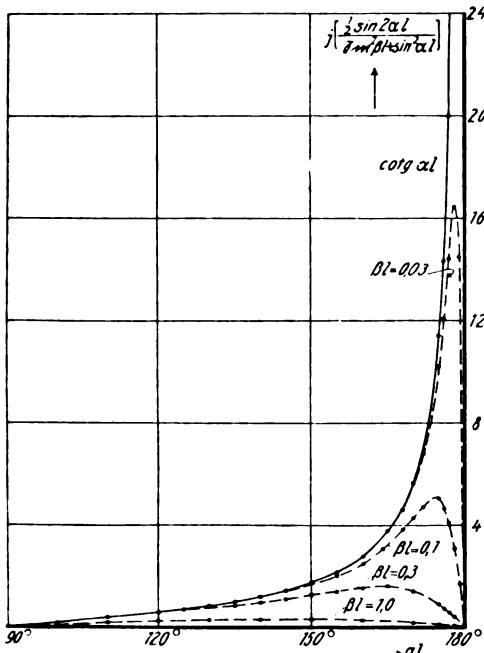


Fig. 1. Annäherung der Blindkomponente durch die cotg-Funktion.

angenommen werden: wegen der endlichen Größe von βl muß die Blindkomponente null werden, während doch die Kotangens-Funktion unendlich durchläuft. Aus Fig. 1 u. 2 und Tabelle I ist für einige Größen der genaue Verlauf der Blindkomponente $j \frac{1/2 \sin 2 \alpha l}{\sin^2 \beta l + \sin^2 \alpha l}$ ersichtlich. Wie weit durch die Kotangens-Funktion die Blindkomponente angenähert werden kann, ist in Tabelle II zusammengestellt.

Die Gleichung (IVb) bzw. (VI) stellt für die Meßstelle die Funktion dar, nach der sich der Druck ändert, wenn entweder die Rohrlänge l oder die Erregungsfrequenz $f = \frac{\alpha}{2\pi}$ verändert

wird. Die Funktion ergibt für kleine Dämpfung angenähert Kreise (Fig. 3), da βl für das rasche Durchlaufen der Resonanz nahezu konstant ist. Die mathematische Ableitung, auf deren Wiedergabe hier wegen des Umfangs verzichtet werden muß, findet als Annäherungsbedingung

$\frac{1}{\beta l} \gg \frac{\beta l}{\sin^2 \alpha l}$. Für große Dämpfung ergeben sich Spiralen.

b) Auswertung der Leerlaufmessung zur β -Bestimmung.

Der Druckverlauf bei geschlossenem Rohrende ist für die Meßmethode dadurch wichtig, daß daraus die Größe der Dämpfung der Rohrleitung

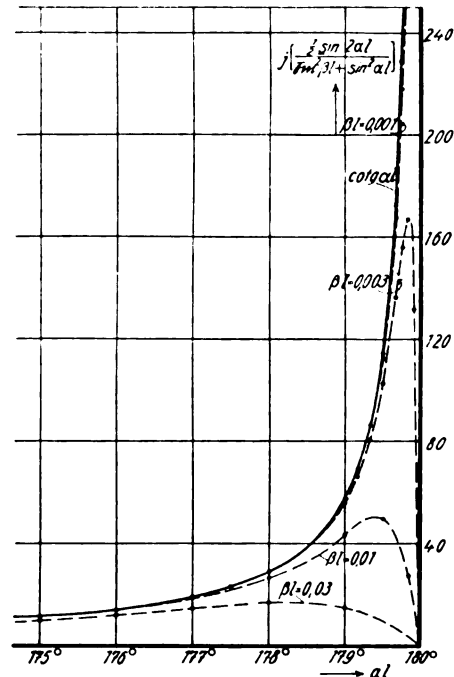


Fig. 2. Annäherung der Blindkomponente durch die cotg-Funktion.

bestimmt werden kann. Als Grundlage dient die Gleichung (VI); βl kann durch zwei Wertepaare von p_m und αl errechnet werden.

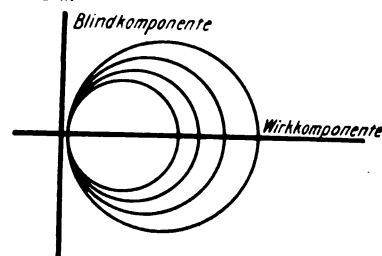


Fig. 3. Der Druck an der Meßstelle p_m vektoriell dargestellt, nach Gleichung VI bei kleiner Dämpfung.

1. Fall: Rohrlänge konstant, Frequenz veränderlich.

a) Läßt man die Rohrlänge konstant und durchläuft die Resonanzkurve durch Frequenzänderung, so ist für sehr schwache Dämpfung der Rohrleitung der Druck im Minimum nahezu

Tabelle I.

Tabelle für die Blindkomponente des Druckes $j \frac{1/2 \sin 2 \alpha l}{\sin^2 \beta l + \sin^2 \alpha l}$ bei verschiedener Dämpfung

αl	$\cotg \alpha l$	$\left[j \frac{1/2 \sin 2 \alpha l}{\sin^2 \beta l + \sin^2 \alpha l} \right]$ bei Dämpfung $\beta l =$						
		0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0
180°	∞	0	0	0	0	0	0	0
179°50'	3437,7	268,2						
179°58'	1718,85	434,65						
179°55'	687,55	467,95	131,160					
179°50'	343,774	307,427	166,586	26,812				
179°45'	229,180	217,785	155,618					
179°40'	171,885	166,958	135,784					
179°30'	114,589	112,847	102,483	49,539				
179°20'	85,940	85,310	80,582					
179°10'	68,750	68,426	65,945					
179° 0'	57,290	57,100	55,643	43,128	14,481	1,6879	0,19175	
178°30'	38,188	38,133	37,693					
178° 0'	28,636	28,612	28,426	26,463	16,467	3,1000	0,37945	0,0264
177°30'	22,904	22,891	22,796					
177° 0'	19,081	19,074	19,019	18,409	14,362	4,0920	0,55935	
176° 0'	14,301		14,274	14,013	12,069	4,6704	0,72817	
175° 0'	11,430		11,417	11,282	10,2195	5,0399	0,88332	0,0654
172° 0'	7,1154			7,0785	6,7992	4,6887		
170° 0'	5,6713			5,6522			1,4150	0,1267
168° 0'	4,7046			4,6938	4,6086	3,8190		
165° 0'	3,7321						1,6600	
160° 0'	2,7475			2,7450	2,7264	2,5305	1,5475	0,2238
155° 0'	2,1445			2,1434	2,1337	2,0304	1,4222	
150° 0'	1,7321				1,7258	1,6653	1,2710	0,2760
145° 0'	1,4281				1,4243	1,3860	1,1195	
140° 0'	1,1918				1,1892	1,1636	0,97724	0,2843
135° 0'	1,0000						0,84644	
130° 0'	0,8391						0,72678	0,2584
125° 0'	0,70021						0,61686	
120° 0'	0,57735						0,51506	0,2093
110° 0'	0,36397						0,33006	0,1460
100° 0'	0,17633						0,16125	0,07472
95° 0'	0,08749							0,03756

null. Bestimmt man die Resonanzfrequenz und die Frequenzänderung, die nötig ist, um den

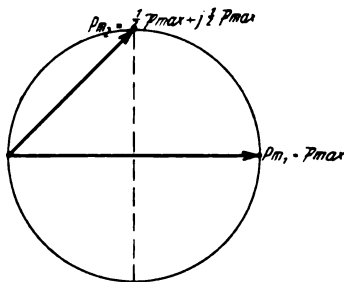


Fig. 4.

Resonanzkreis um einen Quadranten aus der Resonanz heraus zu durchlaufen (vgl. Fig. 4):

$$\begin{cases} f & p_{m1} = p_{\max} \\ f + \Delta f & p_{m2} = \frac{1}{2} p_{\max} + j \frac{1}{2} p_{\max} \end{cases},$$

so ergibt sich aus der Gleichung (VI) die Bedingung

$$|\sin 2 \beta l| = |\sin 2 \alpha l|.$$

Erzeugt man die Frequenzänderung durch Kapazitätsänderung im Schwingungskreis eines Röhrensenders, so ist

$$\Delta f = \frac{\Delta C}{2C} \cdot f$$

und

$$\alpha = \frac{2\pi \Delta f}{\varepsilon} = \frac{2\pi \cdot \Delta C}{2\varepsilon C} \cdot f,$$

wodurch die Dämpfung bestimmt werden kann aus

$$\sin 2 \beta l = \sin \left[\frac{2\pi \Delta C}{\varepsilon C} \cdot f \cdot l \right]. \quad (\text{VIIIa})$$

Ist die Dämpfung sehr gering, so können die Sinuswerte durch die Bögen angenähert werden:

$$\beta = \frac{\pi \cdot \Delta C}{\varepsilon C} \cdot f, \quad (\text{VIIIa})$$

Tabelle II.

Fehler in Proz. für Annäherung der Blindkomponente des Druckes $j \frac{1/2 \sin 2\alpha l}{\sin^2 \beta l + \sin^2 \alpha l}$ durch $\cotg \alpha l$.

αl	Prozentualer Fehler bei Dämpfung $\beta l =$						
	0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0
180°	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞
179°59'	1180						
179°58'	296						
179°55'	46,7	423					
179°50'	11,8	106	1140				
179°45'	5,2	47,2					
179°40'	2,9	26,6					
179°30'	1,5	11,8	131				
179°20'	0,74	6,6					
179°10'	0,48	4,3					
179° 0'	0,23	3,0	32,8	295	3390		
178°30'	0,14	1,3	8,3	73,8	824		
178° 0'	0,09	0,7					
177°30'	0,05	0,5					
177° 0'	0,04	0,3	3,7	32,8	366		
176°		0,2	2,0	19,2	207		
175°		0,1	1,2	11,9	126,8	1195	17400
172°			0,5	4,5	51,7		
170°			0,4			300	4830
168°			0,3	1,9	23,1		
165°						124,7	
160°			0,1	0,8	8,5	77,4	1127
155°			0,05	0,6	5,8	51,0	
150°				0,5	4,1	36,3	527
145°				0,3	3,0	27,5	
140°				0,2	2,3	22,0	319
135°						18,1	
130°						15,4	225
125°						13,5	
120°						12,0	176
110°						10,1	149
100°						9,2	136
95°							133

β) Ist die Dämpfung in der Größenordnung, daß $p_{\min}$ nicht mehr nahezu null ist, so kann in ähnlicher Weise vorgegangen werden, wenn man Frequenzänderung für einen beliebigen Punkt der Resonanzkurve in der Nähe der Resonanz bestimmt und das Verhältnis des reellen Anteils $\Re$ und des imaginären Anteils $\Im$ des Druckes an diesem Punkt. Es ergibt sich dann die Bedingung

$$\sin 2\beta l = k \sin 2\alpha l \quad k = \frac{\Re}{\Im}$$

$$\text{bzw. } \sin 2\beta l = k \cdot \sin \left[\frac{2\pi \Delta C}{\varepsilon C} \cdot f \cdot l \right] \quad (\text{VIII } \beta)$$

γ) Schließlich kann die Dämpfung aus Druckmaximum und -minimum bestimmt werden. Man erhält aus Gleichung (VI), weil

$$(\alpha l)_{\max} = k\pi$$

$$k = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$p_{\max} = c \cdot \frac{\sin 2\beta l}{\sin^2 \beta l},$$

und weil $(\alpha l)_{\min} = k\pi (1 \pm \frac{1}{2})$

$$p_{\min} = c \cdot \frac{\sin 2\beta l}{\sin^2 \beta l + 1},$$

woraus die Beziehung folgt:

$$\frac{p_{\max}}{p_{\min}} = \frac{\sin^2 \beta l + 1}{\sin^2 \beta l} = \frac{\cot^2 \beta l}{\sin^2 \beta l} = \cot^2 \beta l. \quad (\text{VIII } \gamma)$$

Die Bestimmung der Dämpfung durch Frequenzänderung ist wegen der eingehenden Frequenzabhängigkeit innerhalb der Meßanordnung um so unzuverlässiger, je größer die Frequenzänderung vorgenommen werden muß. Ändert man dagegen bei konstanter Frequenz die Rohrlänge, so ist die Bestimmung bedeutend sicherer.

2. Fall: Frequenz konstant, Rohrlänge veränderlich.

Die Entwicklung aus Gleichung (VI) in analoger Weise wie beim 1. Fall ergibt:

a) Bei sehr schwacher Dämpfung wird die Längenänderung gegenüber Resonanzlänge be-

stimmt für

$$p_m = \frac{1}{2} p_{\max} + j \frac{1}{2} p_{\max} \quad l + \Delta l,$$

woraus folgt

$$\sin 2\beta l = \sin \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \Delta l \quad (\text{IX } \alpha)$$

bzw. angenähert

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{\Delta l}{l} \quad (\text{IX } \alpha)$$

β) Für größere Dämpfung wird die Längenänderung für $|M| = k|R|$ bestimmt. Es wird

$$\sin 2\beta l = k \cdot \sin \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \Delta l. \quad (\text{IX } \beta)$$

γ) Aus Druckmaximum und -minimum

$$\frac{p_{\max}}{p_{\min}} = \cot^2 \beta l. \quad (\text{IX } \gamma)$$

δ) Dabei ist für alle Fälle 2a) bis 2g) angenommen, daß die Vernachlässigung von Δl gegenüber l für die Größe βl zulässig ist. Trifft dies nicht zu, z. B. bei tiefen Frequenzen, so sind die Gleichungen (IX α — γ) nicht brauchbar, in Gleichung (IX γ) kann Δl berücksichtigt werden.

Man erhält dabei, weil für $p_{\min} \Delta l = \pm \frac{\lambda}{4}$

$$\begin{aligned} \frac{p_{\max}}{p_{\min}} &= \frac{\sin 2\beta l}{\sin^2 \beta l} \cdot \frac{\sin^2 \left[\beta \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right) \right] + 1}{\sin \left[2\beta \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right) \right]} \\ &= \frac{\cos \beta l}{\sin \beta l} \cdot \frac{\cos \left| \beta \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right) \right|}{\sin \left| \beta \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right) \right|} \\ \frac{p_{\min}}{p_{\max}} &= \operatorname{tg} \beta l \cdot \operatorname{tg} \beta \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right). \quad (\text{IX } \delta) \end{aligned}$$

c) Berechnung von p_m für durch Widerstand abgeschlossenes Ende.

Die Untersuchungsmethode beabsichtigt, aus den Druckmessungen an der Meßstelle auf den Widerstand am Rohrende zu schließen. Der Widerstand am Rohrende sei

$$R_e = \frac{p_e}{u_e}.$$

Für die allgemeinen Leitungsgleichungen (I) und (II) ergibt sich daraus für die Stelle $x = 0$ die Endbedingung

$$\frac{p_e}{p_e} = \frac{(p_a + p_b) \cos \gamma_0 + (p_a - p_b) \sin \gamma_0}{p_a + p_b}$$

und

$$\frac{u_e}{u_e} = \frac{(u_a + u_b) \cos \gamma_0 + (u_a - u_b) \sin \gamma_0}{u_a + u_b}$$

so daß

$$R_e = \frac{p_e}{u_e} = \frac{p_a + p_b}{u_a + u_b} =$$

unter Benutzung von Gleichung (III)

$$= \frac{p_a + p_b}{\frac{p_a}{3} - \frac{p_b}{3}} = 3 \frac{p_a + p_b}{p_a - p_b} = 3 \frac{u_a - u_b}{u_a + u_b}$$

also

$$p_a - p_b = 3 \cdot u_e \quad (\text{X})$$

$$u_a - u_b = \frac{p_e}{3} \quad (\text{XI})$$

Die Gleichungen (I) und (II) gehen dadurch über in

$$p_x = p_e \cos \gamma x + 3 u_e \sin \gamma x \quad (\text{XII})$$

$$u_x = u_e \cos \gamma x + \frac{p_e}{3} \sin \gamma x \quad (\text{XIII})$$

oder zusammengefaßt, um p_e und u_e zu eliminieren:

$$R_x = 3 \cdot \frac{R_e/3 \cos \gamma x + \sin \gamma x}{\cos \gamma x + R_e/3 \sin \gamma x} \quad (\text{XIV})$$

Für die weitere Entwicklung der Gleichung müssen nun eine Reihe von Voraussetzungen gemacht werden. Zunächst sei die Rohrlänge, bei der Resonanzmaximum eintritt, mit l bezeichnet, so daß

$$R_{x=l} = R_{\max} = \frac{p_l}{u_l} = 3 \cdot \frac{\frac{R_e}{3} \cos \gamma l + \sin \gamma l}{\cos \gamma l + \frac{R_e}{3} \sin \gamma l} \quad (\text{XV})$$

Minimum tritt dann ein, wenn $x = l \pm \frac{\lambda}{4}$

$$\begin{aligned} R_{x=l \pm \frac{\lambda}{4}} + R_{\min} &= \frac{p_{l \pm \frac{\lambda}{4}}}{u_{l \pm \frac{\lambda}{4}}} \\ &= 3 \cdot \frac{\frac{R_e}{3} \cos \gamma \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right) + \sin \gamma \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right)}{\cos \gamma \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right) + \frac{R_e}{3} \sin \gamma \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right)}. \quad (\text{XVI}) \end{aligned}$$

Die Voraussetzung konstanter Erregung vom Schallsender aus besagt

$$u_l = u_{l \pm \frac{\lambda}{4}},$$

so daß das Verhältnis der Widerstände $R_{\max} : R_{\min}$ auch dem Verhältnis der Drucke $p_l : p_{l \pm \frac{\lambda}{4}}$

entspricht, das nach der Definition von l das Verhältnis des maximalen Druckes in der Resonanz zum Druckminimum ist und das mit v bezeichnet sein soll. Aus den Gleichungen (XV) und (XVI) erhält man dafür

$$\begin{aligned} v = \frac{p_{\max}}{p_{\min}} &= \frac{\frac{R_e}{3} \cos \gamma l + \sin \gamma l}{\cos \gamma l + \frac{R_e}{3} \sin \gamma l} \\ &= \frac{\cos \gamma \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right) + \frac{R_e}{3} \sin \gamma \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right)}{\frac{R_e}{3} \cos \gamma \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right) + \sin \gamma \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right)}. \quad (\text{XVII}) \end{aligned}$$

Diese Gleichung stellt die Ausgangsgleichung für die Auswertung der Meßmethode dar. v , β , γ , l sind Größen, die durch Messung bestimmt werden können, $\mathfrak{R}_e$ ist die gesuchte Unbekannte. Die Gleichung (XVII) muß also zunächst nach $\mathfrak{R}_e$ aufgelöst werden.

Durch einen mathematischen Kunstgriff kann man die Zähler und Nenner der Gleichung (XVII), die alle die Form $a \cos u + b \sin u$ haben, zusammenziehen¹⁾. Es muß dazu jedoch entschieden werden, ob $\mathfrak{R}_e/\beta$ größer oder kleiner als 1 ist. Aus den späteren Meßresultaten ergibt sich, daß für den Sonderfall der Messungen des Ohrwiderstandes $\mathfrak{R}_e > \beta$ ist, so daß für diesen Fall die weitere Durchrechnung vorgenommen sei.

Man erhält mit dieser Voraussetzung $\mathfrak{R}_e > \beta$ die Gleichung (XVII) in der Form²⁾

$$v = \frac{\mathfrak{I}g \left[\mathfrak{R} \mathfrak{I}g \frac{\beta}{\mathfrak{R}_e} + \gamma \left(l \pm \frac{\lambda}{4} \right) \right]}{\mathfrak{I}g \left[\mathfrak{R} \mathfrak{I}g \frac{\beta}{\mathfrak{R}_e} + \gamma l \right]}. \quad (\text{XVIII})$$

Zur Vereinfachung der Schreibung sei eingeführt

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R} \mathfrak{I}g \frac{\beta}{\mathfrak{R}_e} + \gamma l, \text{ womit}$$

$$v = \frac{\mathfrak{I}g \left[\mathfrak{R} \pm \gamma \frac{\lambda}{4} \right]}{\mathfrak{I}g \mathfrak{R}} \quad (\text{XVIIIa})$$

Durch Anwendung des Additionstheorems für $\mathfrak{I}g(u+v)$ und Spaltung von γ in $\beta + j\alpha$ kann der Zähler in Gleichung (XVIIIa) umgeformt werden.

$$\begin{aligned} \mathfrak{I}g \left(\mathfrak{R} \pm \gamma \frac{\lambda}{4} \right) &= \frac{\mathfrak{I}g \mathfrak{R} \pm \mathfrak{I}g \gamma \frac{\lambda}{4}}{1 \pm \mathfrak{I}g \mathfrak{R} \mathfrak{I}g \gamma \frac{\lambda}{4}} \\ &= \frac{\mathfrak{I}g \mathfrak{R} \pm \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4}}{1 \pm \mathfrak{I}g \mathfrak{R} \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4}} \\ &= \frac{1 \pm \mathfrak{I}g \mathfrak{R} \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4}}{\mathfrak{I}g \mathfrak{R} \pm \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4}} \\ &= \mathfrak{I}g \left(\mathfrak{R} \pm \frac{\beta \lambda}{4} \right), \end{aligned}$$

wodurch die Gleichung (XVIIIa) übergeht in

$$v = \frac{\mathfrak{I}g \left(\mathfrak{R} \pm \frac{\beta \lambda}{4} \right)}{\mathfrak{I}g \mathfrak{R}}. \quad (\text{XVIIIb})$$

Die Gleichung (XVIIIb) stellt für die Voraussetzung $\mathfrak{R}_e > \beta$ noch exakt die Gleichung (XVII) dar. Für die weitere Auflösung müssen nun Vernachlässigungen vorgenommen werden. Man kann folgendermaßen vorgehen:

$$\begin{aligned} v &= \frac{\mathfrak{I}g \left(\mathfrak{R} \pm \frac{\beta \lambda}{4} \right)}{\mathfrak{I}g \mathfrak{R}} = \frac{\mathfrak{I}g \mathfrak{R} \pm \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4}}{\mathfrak{I}g \mathfrak{R} \pm \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4}} \\ &= \frac{\left(\mathfrak{I}g \mathfrak{R} \pm \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4} \right) \left(\mathfrak{I}g \mathfrak{R} \mp \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4} \right)}{\mathfrak{I}g^2 \mathfrak{R} - \mathfrak{I}g^2 \frac{\beta \lambda}{4}} \end{aligned}$$

und alle Glieder $\mathfrak{I}g^2 \frac{\beta \lambda}{4}$ vernachlässigt:

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\mathfrak{I}g^2 \mathfrak{R}} \left[1 \mp \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4} \mathfrak{I}g \mathfrak{R} \pm \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4} \mathfrak{I}g \mathfrak{R} \right] \\ &= \mathfrak{I}g^2 \mathfrak{R} \left[1 \mp \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4} (\mathfrak{I}g \mathfrak{R} - \mathfrak{I}g \mathfrak{R}) \right] \\ &= \mathfrak{I}g^2 \mathfrak{R} \left[1 \mp \frac{2 \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4}}{\sin 2 \mathfrak{R}} \right]. \quad (\text{XIX}) \end{aligned}$$

Die Größe $\frac{2 \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4}}{\sin 2 \mathfrak{R}}$ wird im allgemeinen bei kleiner Dämpfung vernachlässigt werden können, vor allem, wenn $l \gg \frac{\lambda}{4}$ und wenn $\mathfrak{R}_e$ nur wenig größer als β . Vollständig sicher kann jedoch die

Kleinheit von $\frac{2 \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4}}{\sin 2 \mathfrak{R}}$ nicht vorausbestimmt werden, da $\mathfrak{R}$ komplex ist. Die Vernachlässigung dieser Größe entspricht jedenfalls der Vernachlässigung von $\frac{\beta \lambda}{4}$ gegenüber $\mathfrak{R}$ in Gleichung (XVIIIb). Um die Rechnung nicht unnötig zu komplizieren, muß diese Vernachlässigung zunächst gemacht werden. An den Versuchsergebnissen wird später über die Größe des entstehenden Fehlers Rechenschaft abgelegt.

d) Annäherungsrechnung zur Ermittlung von $\mathfrak{R}_e$.

Durch Vernachlässigung von $\frac{2 \mathfrak{I}g \frac{\beta \lambda}{4}}{\sin 2 \mathfrak{R}}$ erhält man aus Gleichung (XIX)

$$v = \mathfrak{I}g^2 \mathfrak{R}, \quad (\text{XIXa})$$

bzw. radiziert

$$|\bar{v}| = \mathfrak{I}g \mathfrak{R},$$

1) S. Anhang Ziff. 2.

2) S. Anhang Ziff. 2.

und kann dies schreiben in der Form

$$\operatorname{Ar} \cotg \sqrt{v} = \Re,$$

und unter Auflösung von $\Re$

$$\operatorname{Ar} \cotg \sqrt{v} = \operatorname{Ar} \operatorname{tg} \frac{3}{\Re} + \gamma l$$

oder

$$\operatorname{Ar} \operatorname{tg} \frac{3}{\Re} = \operatorname{Ar} \cotg \sqrt{v} - \gamma l,$$

oder für bequemes Aufschlagen in den hyperbolischen Tabellen

$$\operatorname{Ar} \operatorname{tg} \frac{3}{\Re} = \operatorname{Ar} \sin \frac{1}{\sqrt{v} - 1} - \gamma l.$$

Unter Beachtung der Bedeutung der $\operatorname{Ar} \operatorname{tg}$ -Funktion kann man auch schreiben:

$$\frac{3}{\Re} = \operatorname{tg} \left[\operatorname{Ar} \sin \frac{1}{\sqrt{v} - 1} - \gamma l \right],$$

woraus die gesuchte Unbekannte

$$\Re = 3 \cotg \left[\operatorname{Ar} \sin \frac{1}{\sqrt{v} - 1} - \gamma l \right], \quad (\text{XX})$$

Zur vereinfachten Schreibung sei eingeführt

$$\operatorname{Ar} \sin \frac{1}{\sqrt{v} - 1} = \xi,$$

so daß Gleichung (XX) auch geschrieben werden kann

$$\Re = 3 \cotg [\xi - \gamma l] \quad (\text{XXa})$$

Diese Lösung muß nun noch zur bequemen Berechnung aus den Versuchsdaten umgeformt werden¹⁾. Man erhält durch Zerlegung in reelle und imaginäre Bestandteile $\Re = \mathfrak{U} + j\mathfrak{B}$, deren Größen durch folgende Beziehungen²⁾ gegeben sind:

$$\mathfrak{U} = \frac{1}{\mathfrak{M}^2 + m^2} [\mathfrak{U} \cdot \mathfrak{M} (1 + m^2) - \mathfrak{B} \cdot m (1 - \mathfrak{M}^2)] \quad (\text{XXIa})$$

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{\mathfrak{M}^2 + m^2} [\mathfrak{B} \cdot \mathfrak{M} (1 + m^2) + \mathfrak{U} \cdot m (1 - \mathfrak{M}^2)] \quad (\text{XXIb})$$

wobei $3 = \mathfrak{U} + j\mathfrak{B}$ die Charakteristik der Leitung, $m = \tan \varphi$ die Tangente der Verlängerung bzw. der Verkürzung der Leitung beim Eintritt der Resonanz gegenüber $k \frac{\lambda}{2}$, ausgedrückt im

Winkel,

$$\begin{aligned} \mathfrak{M} &= \operatorname{tg} [\xi - \beta l] \\ &= \operatorname{tg} \left(\operatorname{Ar} \sin \frac{1}{\sqrt{v} - 1} - \beta l \right). \end{aligned}$$

Aus der Messung erhält man die Größen $v, \varphi, \beta l$, berechnet werden die Größen $\xi, m, \mathfrak{M}$.

1) Diese Umformung s. Anhang Ziff. 3.

2) Über andere Form der Lösung vgl. Anhang Ziff. 4.

Die Charakteristik einer Rohrleitung mit Luft als Medium ist nahezu rein ohmsch, also $\mathfrak{B} \approx 0$, sodaß für die Gleichungen (XXIa, b) mit guter Annäherung gesetzt werden kann:

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{U} \cdot \mathfrak{M} \cdot \frac{1 + m^2}{\mathfrak{M}^2 + m^2} \quad (\text{XXIIa})$$

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{U} \cdot m \cdot \frac{1 - \mathfrak{M}^2}{\mathfrak{M}^2 + m^2}. \quad (\text{XXIIb})$$

Man sieht, daß die Wirkkomponente maßgebend durch $\mathfrak{M}$, also durch das Verhältnis $v = \text{Druckmaximum} : \text{Druckminimum}$ bestimmt ist,

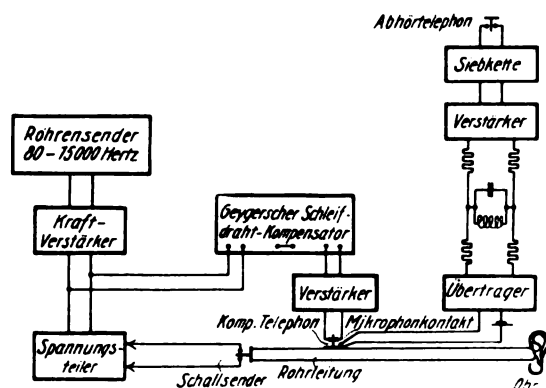


Fig. 5. Meßanordnung.

die Blindkomponente durch m , d. h. durch die Verlängerung oder Verkürzung, die an der Rohrleitung zur Resonanzeinstellung gegenüber Leerlauf vorzunehmen ist. Diese Annäherung gilt vor allem, wenn $\Re$ groß gegenüber der Leitungscharakteristik ist.

III. Meßanordnung.

In Fig. 5 ist die Meßanordnung schematisch zusammengestellt. An der Anordnung sind drei Teilapparaturen zu unterscheiden:

Generatorkreis. Die Erregung des Schallsenders an der Rohrleitung erfolgt durch einen Röhre sender für Tonfrequenz. Wegen des im Kompensationskreis benutzten Schleifdrahtkompensators muß der Generator etwa 3 Watt abgeben, der Wechselstrom muß möglichst sinusförmig und in der Frequenz hervorragend konstant sein. Benutzt wurde als Generator ein Schwebungssumme, für Messungen mit kapazitätsbestimmter Frequenz (für β -Bestimmung nach Gl. VIII) ein normaler Röhre sender mit Anodenschwingungskreis. Die Frequenz wurde durch Brückenmethode nach Robinson gemessen.

Kompensationskreis. Zur Druckbestimmung an der Meßstelle dient das Kompensationstelephon, dem die Spannung von einem Geyger'schen Schleifdraht-Wechselstromkompensator¹⁾ nach

1) Geyger, Arch. f. Elektotechnik 15, 187, 1925.

Amplitude und Phase genau regelbar zugeführt wird. Ein BE-Einrohrverstärker ist zur leistungslosen Steuerung des Kompensationstelephons zwischengeschaltet, da auf keinen Fall durch Leistungsabgabe eine Veränderung der Spannungsverteilung am Schleifdraht eintreten darf. Am Geygerschen Kompensator kann die dem Komp.-Telephon zugeführte Spannung in rechtwinkligen Koordinaten abgelesen werden, und zwar direkt (durch Widerstandsausgleich der Frequenzabhängigkeiten) bis 1500 Hertz, darüber hinaus kann rechnerischer Ausgleich der Fehler erfolgen.

Abhörkreis. Der Abhörkreis überwacht die Kompensierung des Schalldruckes an der Meßstelle durch ein Mikrophon-Kohlekorn, das bei vollständiger Kompensation entsprechend der stillstehenden Kompensationsmembran in Ruhe sein muß. Der Mikrophonkontakt wird von 2 Volt gespeist, der Mikrophonwechselstrom durch einen Übertrager einem Zweiröhrenverstärker zugeführt. Im Eingang des Verstärkers ist zur Tonselektion ein Resonanzkreis eingeschaltet, da das Mikrophon auch auf alle außerhalb der Meßfrequenz liegenden Schallerregungen, überdies auf Bodenerschütterungen anspricht, was im Abhörtelephon außerordentlich störend wirkt. Die Widerstandsanordnung vor und nach dem Resonanzkreis ist zur Erhöhung der Abstimmungsschärfe und zur Vermeidung von Selbsterrregung erforderlich. Zur weiteren Verbesserung der Selektion ist besonders für tiefe Frequenzen eine Siebkette hinter dem Verstärker vorteilhaft, da für tiefe Frequenzen der Resonanzkreis im Verstärkereingang wegen der Übertrager nicht sehr wirksam wird. Verwendet wurde für den Frequenzbereich von 250—3000 Hertz ein siebenstufiger Stromreiniger von Siemens & Halske, für Frequenzen unter 250 Hertz eine fünfgliedrige, aus Pupinspulen zusammengestellte Siebkette.

Da die vom Mikrophonkontakt abgegebene Wechselspannung natürlich außerordentlich gering, im Falle der erfolgten Kompensation überhaupt null ist, muß der Abhörkreis bis zum Verstärkereingang vor induzierten Spannungen sorgsam geschützt werden, vor allem die Induktivität des Resonanzkreises. Für die vorliegenden Messungen machte sich Panzerung sämtlicher Tonfrequenz führenden Leitungen in Metallschlauch erforderlich. Ebenso wurde der Tonfrequenzgenerator, soweit möglich, aus dem Meßraum entfernt. Trotz dieser Schutzmaßnahmen machte sich das Streufeld noch so weit bemerkbar, daß die Induktivität des Resonanzkreises räumlich in das Induktionsminimum (bei jeder Frequenz erneut) gedreht werden mußte.

Das Mikrophonminimum wird im Abhörtelephon festgestellt. Für tiefste Frequenzen (unter 180 Hertz) wurde ein Blattfedersummer mit Unterbrecherkontakt in die Kopfhörerleitung eingeschaltet, wodurch die Minumumeinstellung noch außerordentlich scharf überwacht werden kann. Nur dadurch sind die Messungen bis 96 Hertz herab möglich geworden. Die Messung noch tieferer Frequenzen scheitert an der Unempfindlichkeit von Schallsender und Komp.-Telephon bei diesen Frequenzen.

IV. Versuchsausführung.

1. Untersuchung des Trommelfell-Verhaltens.

Um das akustische Verhalten des Trommelfells unter Ausschaltung der Wirkung der Ohrmuschel und des Gehörganges festzustellen, wurde für die Rohrleitung der oben beschriebenen Versuchsanordnung ein innerer Durchmesser von 7 mm gewählt, sodaß die Einführung der Rohrleitung in den Gehörgang möglich ist. Das offene Ende der Rohrleitung konnte bei der Untersuchung stets verwendeten Ohre dem Trommelfell auf 1,7 cm genähert werden. Diese Länge muß zur Leitungslänge zugerechnet werden, um das Widerstandsverhalten des Trommelfells allein zu ermitteln.

Die mittels der Kompensationseinrichtung aufgenommenen Diagramme (Fig. 6 u. 8) zeigen als Beispiele von 100 Aufnahmen verschiedener Frequenzen den Druckverlauf an der Meßstelle in Abhängigkeit der Länge der Rohrleitung. Die Meßstelle wurde stets im Abstand einer halben Wellenlänge vom Schallsender angebracht (s. Fig. 9), die Längenänderung dagegen an der Rohrlänge b zwischen Meßstelle und Ohr vorgenommen. Diese Anordnung muß getroffen werden, da die Endbedingung auf der Seite des Ohrabschlusses nicht bekannt und auch in ihrer induktiven oder kapazitiven Wirkung auf die Resonanzabstimmung nicht konstant sein wird. Als konstant kann jedoch die Endbedingung auf der Seite des Schallsenders angesehen werden, der, wie bereits bei der Besprechung der Meßmethode erörtert, eine nahezu starre Wand mit nur sehr kleiner Erregungsbewegung darstellt, oder elektrisch gesagt, eine EMK mit unendlich großem inneren Widerstand. Diese Endbedingung bewirkt am Ende die Ausbildung eines Druckmaximums; das nächste Druckmaximum, bei dem die Meßstelle eingerichtet werden soll, muß darum um $\frac{\lambda}{2}$ vom Schallsender entfernt sein.

Um vollständig einwandfreie Resultate zu erhalten, wurde stets durch Vorversuch die Stelle des zweiten Druckmaximums experimentell be-

ringen Frequenzänderungen sich in der Phase außerordentlich rasch drehen kann.

So kann es vorkommen, daß schon bei Frequenzen von 1000 Hertz fast die gesamte Druckkurve allein infolge allmählicher Temperaturzunahme aufgenommen werden kann, ohne daß die Rohrleitungslänge verändert wird, da ja die Kurve im äußeren Bogen bei nicht zu starker Dämpfung viel rascher durchlaufen wird als im inneren Bogen. Oder es kann umgekehrt vorkommen, daß trotz allmählicher Verlängerung des Rohres die Meßpunkte immer wieder auf denselben Kreisabschnitt zu liegen kommen, wenn zufällig die vorgenommene Längenänderung gerade durch die Temperaturzunahme kompensiert wird.

Zweierlei ist daraus ersichtlich. Die Einstellung der empfindlichen Kompensation wird sehr erschwert, da der Druckvektor dauernd wandert, worunter die Meßgenauigkeit leiden muß. Zweitens kann aus dem Vergleich der Rohrleitungslänge der Leerlaufs- und der Ohrkurve der Phasenwinkel nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

Zur einwandfreien Bestimmung des Phasenwinkels wurde daher eine Sondermessung vorgenommen, bei der nur Wert gelegt wurde auf die Feststellung der Rohrlänge für Resonanz mit Ohrabschluß und mit Metallabschluß, durch mehrere Messungen abwechselnd schnell hintereinander, nach Möglichkeit auch an einer Reihe Vielfachen von $\frac{\lambda}{2}$. Die Resultate dieser Mes-

sungen, die bis 14 500 Hertz ausgedehnt wurden, sind in Fig. 10 eingetragen.

Die Messungen stellen fest, daß die Resonanz mit Ohrabschluß im allgemeinen¹⁾ bei etwas kürzeren Rohrleitungslängen eintritt, als einem Vielfachen von $\frac{\lambda}{2}$ entspricht. Das Trommelfell

hat also im Druckmaximum einen mehr oder weniger verlängernden Einfluß, eine Wirkung, die elektrisch im analogen Falle durch eine Kapazität hervorgerufen wird. Die Bewegung des Trommelfells eilt dem Schalldruck vor, d. h. die Elastizität des Trommelfells ist ausschlaggebend und überwiegt den Einfluß der eigenen Masse und der wirksamen Masse der angeschlossenen Gehörknöchel. Für den Entscheid, ob das Verhalten des Trommelfells einem Druckempfang oder Geschwindigkeitsempfang entspricht, bedeutet bei Vernachlässigung der Dämpfung ein Phasenwinkel $\varphi = 0$ einen reinen Druckempfang, $\varphi = 90^\circ$ einen reinen Geschwindigkeitsempfang. Die gemessenen Größen deuten darauf hin, daß

1) Ausgenommen das Frequenzgebiet über 10000 Hertz.

das Trommelfell mit Ausnahme des Gebietes bei 10 000 Hertz Druckempfang vornimmt. Reiner Druckempfang müßte leistungslos vor sich gehen, würde daher vermutlich eine Stelle geringer Ohrempfindlichkeit zur Folge haben, wenn nicht besondere Verhältnisse der Schalleitung im Mittelohr Ausgleich bringen. Ist die Dämpfung von

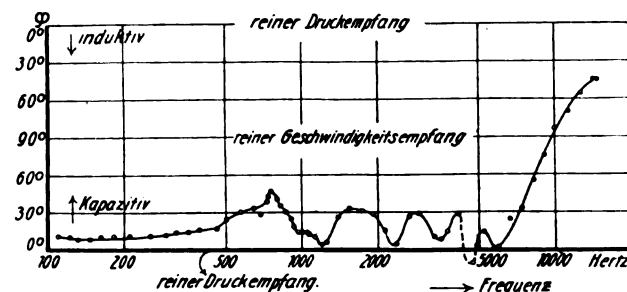


Fig. 10. Darstellung der verlängernden oder verkürzenden Wirkung des Trommelfells auf die Resonanzabstimmung der Rohrleitung.

Einfluß, so kommt die Bedeutung des Druck- bzw. Geschwindigkeitsempfanges darauf hinaus, ob der Empfangswiderstand größer oder kleiner als die Leitungscharakteristik ist.

Nach Gleichung (XXIIb) ist die Tangente des Winkels ungefähr proportional der Blindkomponente des Trommelfellwiderstandes. Man muß beachten, daß φ nicht der Phasenwinkel des Widerstandes R ist, sondern ein örtlicher Winkel, der durch die Größen und Phasen der Leitungscharakteristik Z und des Widerstandes R bestimmt wird. Da Z bei vorliegenden Messungen nahezu frequenzunabhängig ist, so gibt der Verlauf von φ immerhin einen ungefähren Anhalt für das Verhalten des Trommelfellwiderstandes: die periodischen Schwankungen von φ lassen auf periodisches Durchlaufen von Resonanzen schließen, die sich in Widerstandsschleifen auswirken. Da jedoch diese Schleifen in der gleichen Widerstandsphase bleiben¹⁾, müssen die Resonanzen stärker gedämpft sein.

Mit Hilfe der sich aus den Phasenmessungen ergebenden Größen φ wurde die Auswertung der Druckdiagramme auf Grund der Gleichungen (XXIa, b) vorgenommen. In der Tabelle III sind die Ergebnisse für verschiedene Aufnahmen an ein und demselben Ohr zusammengestellt.

Es sei hier zunächst eine Betrachtung des Fehlers eingefügt, den die bei der mathematischen Entwicklung vorgenommene Vereinfachung hervorruft. Zur Beurteilung dieses Fehlers, der

durch die Vernachlässigung von $\frac{2Zg\beta\lambda}{\sin 2R}$ gegen-

1) Ausgenommen das Frequenzgebiet über 10000 Hertz.

Tabelle III.

Auswertungsergebnisse von Druckdiagrammen, die am gleichen Ohr einer Versuchsperson aufgenommen sind.

f	φ	V	$\Re$	$\Im$	$-\varphi_{\Re}$	$2 \Im \frac{\beta \lambda}{4}$ $\sin 2 \beta l$
Hertz	Grad	$\div$	cgs	cgs	Grad	$\div$
96	— 11		sehr groß	sehr groß		
250	— 11	9,28	51,0	217	76°45'	0,229
355	— 14	3,68	56,5	159,4	70°30'	0,162
450	— 17	4,66	59,3	119,8	63°40'	0,122
570	— 30	2,56	40,2	58,2	55°25'	0,116
720	— 38	1,84	39,2	34,8	41°40'	0,091
758	— 45	1,51	33,9	29,0	40°35'	0,065
800	— 40	1,84	25,3	45,2	60°50'	0,061
818	— 35	1,39	41,8	38,6	42°45'	0,056
860	— 30	1,72	51,1	33,1	33° 0'	0,105
925	— 18	1,19	80,7	51,9	32°45'	0,020
1000	— 14	2,23	95,4	84,3	41°30'	0,067
1060	— 14	2,48	107,6	79,8	36°35'	0,071
1120	— 10	2,46	114,5	59,9	27°40'	0,073
1190	— 4	1,47	102,2	14,8	8°15'	0,043
1220	— 3	2,29	160,7	28,1	9°55'	0,059
1245	— 6	2,51	159,8	65,3	22°15'	0,059
1300	— 14	2,51	88,6	50,2	29°35'	0,051
1365	— 26	1,40	56,8	36,5	32°45'	0,049
1510	— 33	1,50	48,2	27,0	27° 5'	0,053
1530	— 33	1,60	47,3	31,7	33°55'	0,052
1850	— 28	1,42	50,7	47,7	43°20'	0,035
1905	— 28	1,83	45,2	59,4	52°40'	0,051
2115	— 15	1,81	82,8	43,4	27°50'	0,057
2240	— 4	1,79	112,0	16,8	8°30'	0,050
2340	— 4	2,35	168,7	44,7	14°50'	0,050
2450	— 13	2,21	98,0	62,8	32°45'	0,051
2600	— 24	1,98	59,6	43,9	36°30'	0,051
3000	— 26	2,36	52,0	57,1	47°35'	0,046

über $\mathfrak{r}$ in Gl. (XIX) entsteht, ist in der letzten

Spalte der Tabelle III die Größe $\frac{2 \Im \frac{\beta \lambda}{4}}{\sin 2 \beta l}$ angegeben. Da nämlich

$$\Re = \Re \Im \frac{\beta}{\Re} + \gamma l,$$

und $\Im$ und $\Re$, als Verbraucher positive Wirkkomponenten besitzen, also

$$\Re \Im \frac{\beta}{\Re} > 0,$$

so ist

$$\Re > \beta l + j \alpha l.$$

Ferner läßt sich ableiten

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin(u + jv)} &= \frac{1}{\sin u \cos v + j \cos u \sin v} \\ &= \frac{\sin u \cos v - j \cos u \sin v}{\sin^2 u \cos^2 v + \cos^2 u \sin^2 v} \\ &= \frac{\sin u \cos v - j \cos u \sin v}{\sin^2 u + \sin^2 v}, \end{aligned}$$

welcher Ausdruck maximal den Wert annehmen

kann

$$\left(\frac{1}{\sin(u + jv)} \right)_{\max} = \frac{\sin u}{\sin^2 u} = \frac{1}{\sin u},$$

so daß

$$\frac{1}{\sin 2 \Re} < \frac{1}{\sin 2 \beta l}.$$

Somit ist nachgewiesen, daß der Ausdruck der letzten Spalte in Tabelle III

$$\frac{2 \Im \frac{\beta \lambda}{4}}{\sin 2 \beta l} > \frac{2 \Im \frac{\beta \lambda}{4}}{\sin 2 \Re},$$

also einen Wert anzeigt, der sicher größer ist als die Vernachlässigung in Gleichung (XIX).

Für einige Fälle ist in Tabelle IV (S. 45) der ge-

naue Wert von $\frac{2 \Im \frac{\beta \lambda}{4}}{\sin 2 \Re}$ errechnet, und zwar für die tiefen Frequenzen 250, 355, 450 Hertz, deren

Vernachlässigungsgröße $\frac{2 \Im \frac{\beta \lambda}{4}}{\sin 2 \beta l}$ sehr groß erscheint, und für zwei normale Frequenzen, 800

und 2340 Hertz, um den mittleren Betrag der Vernachlässigung exakt zu bestimmen.

Es ist zu beachten, daß $\frac{2 \Im \beta \lambda}{\text{Ein } 2 R}$ nicht der Fehler des Trommelfellwiderstandes R , ist, sondern eine Vernachlässigung, die aus den Be-

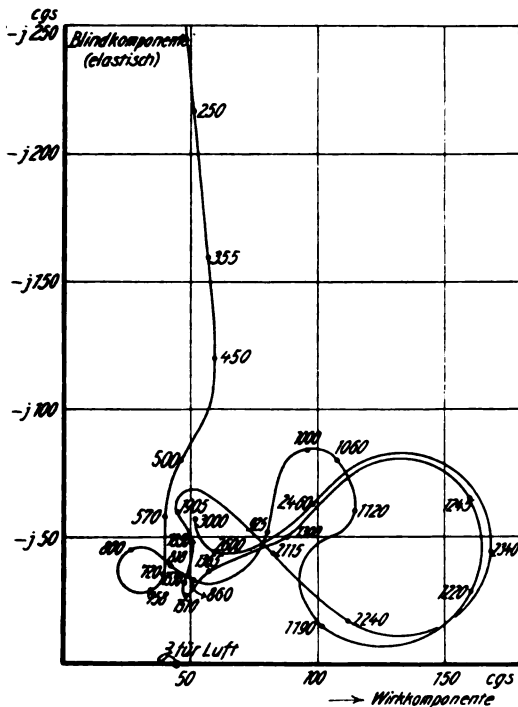


Fig. 11. Vektordiagramm des Trommelfell-Widerstandes in Beziehung zur Frequenz. (Eingetragene Zahlen geben die Frequenz in Hertz an.)

ziehungen der Gleichung (XIX) als Fehler des Druckverhältnisses v aufgefaßt werden kann.

Diagrammatisch sind die Ergebnisse für den Trommelfellwiderstand in Fig. 11 vektoriell, in

Fig. 12 und 13 über der Frequenz dargestellt. Der Maßstab ist in cgs-Einheiten angegeben.

Fig. 12 läßt erkennen, daß der Trommelfellwiderstand für den tiefen Frequenzbereich bis 800 Hertz aufwärts eine Frequenzabhängigkeit mit $1/\omega$ aufweist. Daraus folgt eine Abnahme der Ohrempfindlichkeit für diese Frequenzen, proportional ω schon allein bewirkt durch den äußeren Aufnahmeapparat des Ohres, unter der Voraussetzung, daß im inneren Ohr die Ohrflüssigkeitsbewegung erregend auf die Basilar-membran wirkt.

Man kann den Druckempfang des Trommelfells bei tiefen Frequenzen als eine Art Schutzmaßnahme betrachten. In der Natur findet man größere Schalleistungen nur bei tieferen Frequenzen, z. B. beim Donner. Würde das Ohr tief abgestimmt sein, so würde die Trommelfellamplitude für gleiche Energie mit $1/\omega^2$ proportional gehen, so daß schon durch eine kleine Leistung tiefer Frequenz eine zu große Amplitude und damit eine schädigende Wirkung auf Trommelfell und Gehörknöchel erzielt werden könnte.

Im Bereich von 700—860 Hertz erreicht der Trommelfellwiderstand seinen kleinsten Wert, nahezu den Wert der Leitungscharakteristik. Es tritt eine Art Anpassung an die Schallhärte der Luft ein. Die energetische Übertragung ist die denkbar günstigste.

Im Verlaufe der Widerstandskurve werden eine Anzahl Schleifen durchlaufen. Es sei dazu auf Widerstandskurven von Telefonen und Lautsprechern hingewiesen (als Beispiel Fig. 14), die in gleicher Weise Schleifen zeigen. Dieser Verlauf ist dort durch Membranresonanzen hervorgerufen. Unterhalb der Resonanzfrequenz wirken diese auf den Widerstand induktiv erhöhend. In der Resonanz wird ein Ausgleich der Blindkomponenten angestrebt, wegen des geringen mechanisch-elektrischen Wirkungsgrades aber nur teilweise erreicht, dagegen ist die

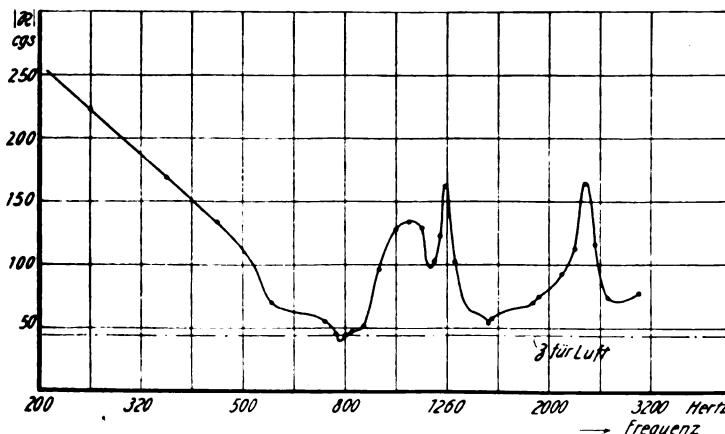


Fig. 12. Scheinwiderstand des Trommelfells.

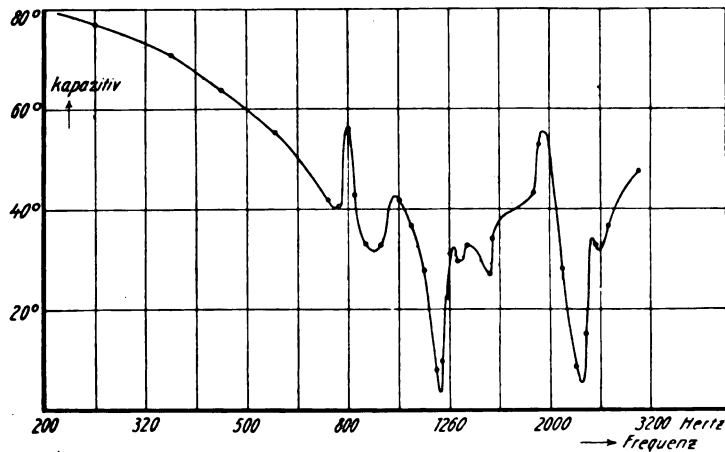


Fig. 13. Phase des Trommelfell-Widerstandes.

Belastung durch die Membranresonanz aus der Zunahme der Wirkkomponente ersichtlich. Oberhalb der Resonanzfrequenz ist die Rückwirkung auf den Widerstand kapazitiv erhöhend, bedeutet also eine Verkleinerung der gewöhnlich induktiven Blindkomponente.

• Je nach den Kopplungs- und Dämpfungsverhältnissen können solche Teilresonanzen den Gesamtwiderstand mehr oder weniger beeinflussen. So zeigt also die Ohrwiderstandskurve

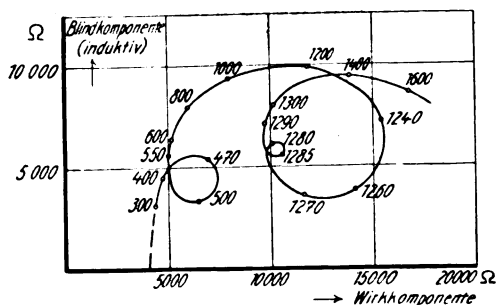


Fig. 14. Vektordiagramm des elektrischen Widerstandes eines Lautsprechers mit starken Resonanzen.

eine Anzahl von Teilresonanzen der schwingungsfähigen Gebilde des Übertragungsapparates Trommelfell-Gehörknöchel an.

Über 860 Hertz nimmt der Trommelfellwiderstand wieder zu, verhardt also im Druckempfang. Bei 1060 bis 1260 Hertz wird eine Resonanzschleife durchlaufen, bei 1400 Hertz ist der Widerstand von 800 Hertz nahezu wieder erreicht. Man sieht, daß für den Frequenzbereich 800 bis 1400 Hertz die größte Ohrempfindlichkeit rein mechanisch durch das Aufnahmeverhalten des Trommelfells vorbereitet ist. Im Bereich über 1800 Hertz gleicht der Verlauf der Vektorkurve dem Verlauf von 900 Hertz aufwärts. Der Widerstand nimmt zu und durchläuft bei 2400 Hertz

ungefähr die gleiche Resonanzschleife wie bei 1200 Hertz. Nach Fig. 10 (Verlängerung der Resonanzrohrlänge durch das Trommelfell) läßt sich vermuten, daß die gleiche Resonanzschleife bei 3600, 4800 und u. U. auch bei 6000 Hertz durchlaufen wird.

Leider ist der Verlauf der Widerstandskurve über 3000 Hertz nicht mehr exakt aufnehmbar, da der Abhör-Mikrophonkontakt oberhalb dieser Frequenz große Schwierigkeiten bereitet. Andererseits weichen bei diesen Frequenzen die Trommelfellwiderstände verschiedener untersuchter Ohren wesentlich voneinander ab, so daß eine exakte Messung eines einzelnen Ohres keinen besonderen Gewinn bedeutet. Außerdem kommt bei diesen Frequenzen für das praktische Verhalten stets der Resonanz-Einfluß des Gehörganges hinzu, da dieser etwa bei 2500 Hertz die Größe von $\frac{\lambda}{6}$ erreicht.

Messung an verschiedenen Ohren.

Die bisher angegebenen Messungen erstreckten sich stets auf das gleiche Ohr. Die Messungen an Ohren verschiedener Versuchspersonen haben ergeben, daß bis etwa 600 Hertz die Widerstandswerte gut übereinstimmen. In Fig. 15 ist dafür als erstes Beispiel eine Messung bei 500 Hertz aufgetragen.

Über 600 Hertz beginnen größere Abweichungen als Wirkung der Resonanzerscheinungen, die auf Elastizitäten und Massen der Kombination Trommelfell-Gehörknöchel zurückzuführen sind und naturgemäß bei jedem Ohr andere Größen haben können. Das zweite Beispiel der Fig. 15 zeigt Messungen bei 1000 Hertz an den gleichen Versuchspersonen. Daß die Aufnehmeigenschaften des Trommelfells auf die Ohrempfindlichkeit von Einfluß sind, wird durch die

Ohrempfindlichkeitsmessungen für hohe Frequenzen bestätigt, die Janovsky¹⁾ ausgeführt hat. Diese zeigen, daß die Ohrempfindlichkeitskurve durchaus keinen glatten Verlauf besitzt, sondern regelmäßig Empfindlichkeitsstellen zeigt, die für die einzelnen Versuchspersonen bei verschiedenen Frequenzen liegen. Dies läßt den Schluß zu, daß die für ein Trommelfell aufgenommenen Fig. 11—13 einen durchaus allgemeinen Charakter haben, nur daß für höhere Frequenzen die Frequenzabhängigkeit nicht genau definiert ist.

Besonders hingewiesen sei noch auf die Reproduzierbarkeit dieser Messungen, da teilweise die Meinung besteht, daß sich Messungen zum Verhalten des Ohres nicht reproduzieren lassen.

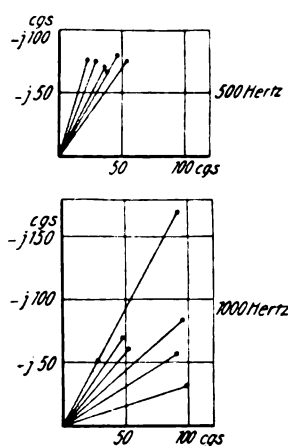


Fig. 15. Trommelfell-Widerstand verschiedener Versuchspersonen, vektoriell dargestellt.

Als Beispiel sei angeführt, daß der Trommelfellwiderstand des gleichen Ohres, für 1300 Hertz unter veränderten Dämpfungsverhältnissen der Meßapparatur gemessen,

$$\text{am 29. 9. 28 } 88,6 + j 50,2 \text{ cgs}$$

$$\text{am 27. 3. 29 } 87,8 + j 46,7 \text{ cgs}$$

ergab, was nur 2,2 Proz. Amplituden- und $10^{\circ} 35'$ Winkelabweichung entspricht. In gleicher Weise ist jeder Meßpunkt reproduzierbar, die Abwei-

chungen halten sich stets innerhalb der möglichen Fehlergrenzen. Andererseits konnten auch kleine Veränderungen am Zustand des Ohres, hervorgerufen durch Öffnen des Mundes oder durch Kaumuskelbewegungen, durch die Meßapparatur deutlich festgestellt werden, wodurch die Empfindlichkeit der Meßmethode bewiesen wird.

2. Untersuchung des äußeren Ohres einschließlich der Ohrmuschel.

Die Messung wurde weiterhin auf das gesamte äußere Ohr ausgedehnt, mit der Erwartung, aus dem Verhältnis der Druck- und Geschwindigkeitsgrößen an der Ohrmuschel zu diesen Größen am Trommelfell einen Schluß auf die Wirkung der Ohrmuschel und des Gehörganges ziehen zu können. Die Versuche wurden mit einer Rohrleitung von 66 mm Innendurchmesser ausgeführt. Als Resultat ist festzustellen, daß bei Frequenzen bis zu 1500 Hertz aufwärts keine Phasenänderung in der Meßapparatur durch Ohrmuschel und Gehörgang gegenüber Leerlauf der Rohrleitung eintritt. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß ein Einfluß der Ohrmuschel und des Gehörganges auf die Ausbildung des Schallfeldes bei Frequenzen unterhalb 1500 Hertz nicht in Frage kommt. Dies ist eine Bestätigung der allgemeinen Anschauung, daß Ohrmuschel und Gehörgang rein aus Dimensionsgrößen für Wellenlängen über 20 cm (entspr. $f < 1700$ Hertz) keine Rolle spielen können.

Es sei darum auf diese in großem Umfang durchgeführten Messungen nicht weiter eingegangen. Allein auf die dabei gewonnenen Dämpfungsgrößen der Ohrmuschel sei hingewiesen. Da die Bestimmung eines „Ohrmuschel-Widerstandes“ keine eigentliche Berechtigung besitzt, wurde davon abgesehen, die Meßreihen nach den Gleichungen (XXI a, b) auszuwerten. Es wurde vielmehr eine Art Ersatzdämpfungsmethode ausgebildet, indem durch Verlängerung der Rohrleitung die „äquivalente“ Rohrlänge bestimmt wurde, die dieselbe Dämpfungszu-

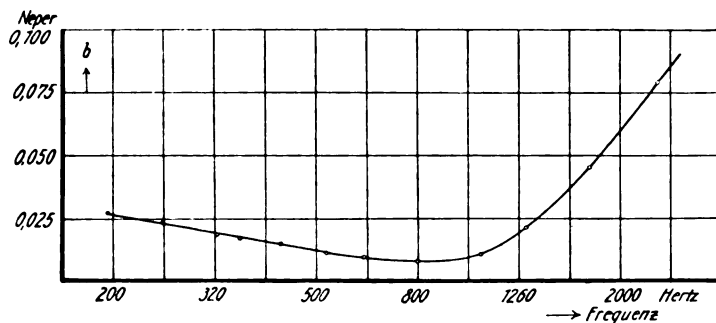


Fig. 16. Dämpfende Wirkung der Ohrmuschel.

1) Janovsky, ENT 1929.

nahme erzielt wie die abschließende Ohrmuschel. Bei dieser Bestimmung sind alle Einflüsse des Schallsenders eliminiert.

Die Bestimmung der Dämpfung der Rohrleitung wurde experimentell durch Leerlaufversuche durchgeführt, deren Auswertung nach Gleichung (VIIIa) erfolgte. Die ermittelten Dämpfungswerte liegen um 30 Proz. höher, als sich nach der Kirchhoffschen Gleichung¹⁾ für Rohrdämpfung erwarten läßt.

Fig. 16 stellt die Dämpfung der Ohrmuschel dar. Da e^b für kleine Größen von b durch b selbst angenähert werden kann, stellt b gleichzeitig die Absorption in Prozenten dar. Für tiefe Frequenzen scheint die Haut durch Nachgiebigkeit um geringes stärker zu dämpfen. Oberhalb 1000 Hertz wirkt die Plastik der Ohrmuschel, allmählich in die Größenordnung von $\frac{\lambda}{6}$ kommend,

zerstreuend auf die Schallreflexion. Interessant ist, daß die immerhin gebirgige Form einer Ohrmuschel bei einer Frequenz von 800 Hertz noch 99,25 Proz. der einfallenden Welle reflektiert, während man die Reflexion an einer glatten Holzwand zu 90–95 Proz., an einer glatten Putzwand zu 80–85 Proz. angibt.

V. Vergleichsversuch durch Bestimmung der subjektiven Empfindung in Abhängigkeit des Volumens.

Zur Bestätigung des Verhaltens des Trommelfells als Druckempfänger wurde ein weiterer Versuch anderer Art ausgeführt, bei dem ein Telefon über ganz kurze Zwischenstücke fest an das Ohr gepreßt wurde. Nach den obigen Messungen nimmt das Trommelfell unterhalb 500 Hertz fast reinen Druckempfang vor, es muß daher die subjektive Empfindung für konstante Frequenz proportional dem Schalldruck sein. Bei abge-

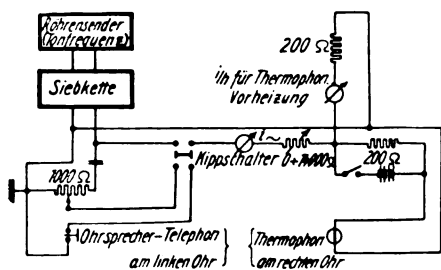


Fig. 17.

schlossenen Volumen Schallsender-Gehörgang-Trommelfell ist durch die Beziehung $p \cdot v = \text{const.}$ der Druck dem Volumen umgekehrt proportional, infolgedessen muß auch die subjektive Empfindung dem Volumen umgekehrt proportional sein.

1) Lichte, ENT 4, 304, 1927.

In Versuchsanordnung Fig. 17 wurde diese Beziehung nachgeprüft. Zwischen ein Ohrsprecher-Telephon und den Gehörgang wurden durch kugelförmig aufgeblasene Glasrohrstücken verschiedene Luftvolumen eingeschaltet. Das Volumen des Gehörganges des untersuchten Ohres wurde durch Wasserfüllung zu $0,80 \text{ cm}^3$ ermittelt.

Die Untersuchung wurde so ausgeführt, daß die subjektive Empfindung bei verschiedenen Luftvolumina gegen einen Vergleichston am anderen Ohr abgeglichen wurde. Der Vergleich wurde durch wechselweises Einschalten der Schallquellen an den beiden Ohren und durch Regelung am Spannungsteiler des einen Telefones vorgenommen. Die Benutzung beider Ohren hat den Vorteil, daß das Vergleichstelephon in seiner Lage am Ohr während der Volumenänderung am Versuchstelephon belassen werden kann, so daß der Vergleichston sicher konstant ist. Ein Einfluß verschiedener Empfindlichkeit der beiden Ohren ist nicht zu befürchten, da es sich nur um relative Messungen handelt.

Das Ergebnis sind die in Fig. 18 dargestellten Kurven. Der Verlauf ergibt innerhalb der Fehlergrenzen eindeutige Übereinstimmung mit dem Gesetz $p \cdot v = \text{const.}$ Da das Eintreten stehender Wellen vermieden werden muß, kann die Messung nur für tiefe Frequenzen durchgeführt werden, für die die Länge der Anordnung Membran-Luftvolumen-Gehörgang-Trommelfell klein gegen $\frac{\lambda}{6}$ bleibt. Außerdem darf die Eigenschwingung des Hohlraumes noch nicht erreicht werden.

Zur Anschauung, das Trommelfell arbeite bei tiefen Frequenzen als Geschwindigkeitsempfänger, kann man durch Meßergebnisse leicht kommen, wenn man bei diesen Volumenversuchen die Abdichtung des Volumens nicht äußerst sorgfältig vornimmt. Der kleinste Spalt in der Volumenkombination kann die unangenehmsten Meßfehler zur Folge haben. Um den Einfluß eines kleinen Spaltes objektiv nachzuweisen, wurde anstelle des Trommelfells das Komp.-Telephon gebracht und der Druck vor der Meßmembran kompensiert. In der 45 mm langen Rohrleitung ($\sim 2 \text{ cm}^3$ Volumen) wurde ein Spalt von 0,39 mm Breite allmählich in seiner Längsausdehnung durch Drehung des Überwurfrohrs geöffnet (vgl. Fig. 19) und der jeweils entstehende Druck aufgenommen. Fig. 20 zeigt das Ergebnis. Der Druck, der wegen des konstanten Volumens konstant bleiben sollte, sinkt für tiefe Frequenzen (190 Hertz) bei einer Öffnung des Spaltes auf 0,2 mm Länge ($0,08 \text{ mm}^2$) auf $\frac{3}{4}$ seines Wertes ab, während für höhere Frequenzen (800 Hertz) die gleiche Spannungsabnahme erst bei einer

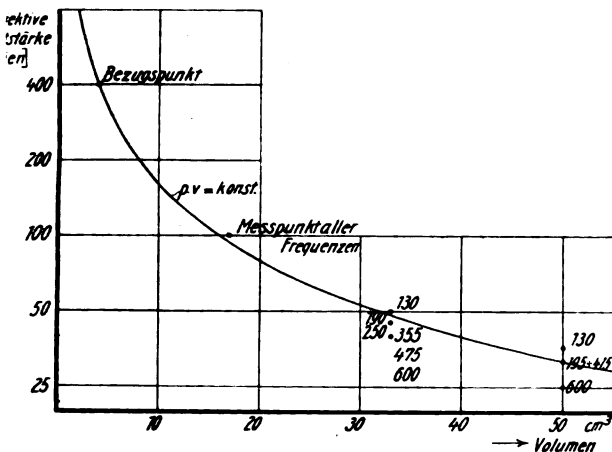


Fig. 18. Subjektive Lautstärke in Abhängigkeit des Volumens Gehörgang—Telephon für verschiedene Frequenzen. Die Kurven sind auf gleiche Lautstärke bei kleinstem Volumen bezogen. Schallerregung konstant. Frequenzangaben in Hertz eingetragen.



Fig. 19.

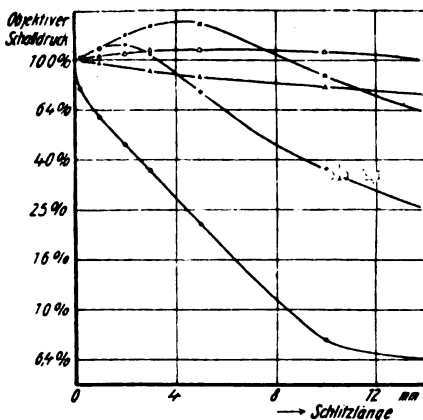


Fig. 20. Einfluß eines Schlitzes auf den Schalldruck in einem abgeschlossenen Volumen bei verschiedenen Frequenzen.

70-fachen Länge (= 14 mm) des Spaltes erreicht wurde. Durch die je nach Art der Öffnung eintretenden Strömungsverhältnisse kann der Druck wesentlich beeinflusst werden, so daß aus den Aufnahmen keine exakten Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden können.

VI. Einfluss des Kopfes auf die Schallaufnahme des Ohres.

Die abschirmende Wirkung des Kopfes auf den Schallempfang des Ohres tritt schon bei verhältnismäßig tiefen Frequenzen in Erscheinung.

Zur genauen Bestimmung wurden Versuche im Freien vorgenommen, wobei besonderer Wert auf die Vermeidung stehender Wellen gelegt wurde. Selbst im Freien treten bekanntlich stehende Wellen durch Reflexion am Boden auf. Man kann sich ein Bild davon machen, wenn man (vgl. Fig. 21) die reflektierten Schallwellen von einer fiktiven Schallquelle ausgehen läßt, die im Spiegelpunkt der wirklichen Schallquelle bezogen auf die reflektierende Fläche liegt. Die beiden Schallquellen stellen dann Brennpunkte dar, um die sich räumlich in Hyperbelschalen Knoten und Bäuche des Schallfeldes anordnen. Daß diese Spiegelungsmethode auch für Schallquellen gegenüber dem Erdboden exakte Geltung hat, habe ich durch eingehende Versuche 1926 festgestellt.

Will man die stehenden Wellen vermeiden, so geht aus Fig. 21 hervor, daß man am besten die Brennpunkte der Hyperbelschalen zusammenfallen läßt: man bringt die Schallquelle möglichst nahe an die reflektierende Ebene, in unserem Falle an den Erdboden heran.

In einem durch diese Anordnung störungsfreien Schallfeld wurde mit Hilfe des Geräuschmessers nach Barkhausen die subjektive Lautstärke gemessen, die ein (rechtes) Ohr je nach der Richtung zur konstanten Schallquelle empfindet. Fig. 22 und 23 zeigen das Ergebnis

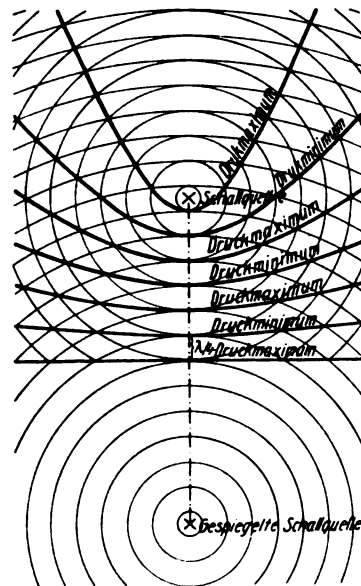


Fig. 21. Entstehung von stehenden Wellen am Erdboden.

für die Frequenzen 200, 500, 2500 und 5000 Hertz. In Fig. 22 ist die Lautstärke auf 10 Phon bezogen, Fig. 23 zeigt das gleiche Diagramm in linearem Maßstab.

Für 200 Hertz ist kein Unterschied der Lautstärke festzustellen, wie das Ohr auch zur Schallquelle gerichtet ist. Auch ein Richtungseindruck ist bei der einohrigen Schallaufnahme nicht festzustellen. Die für 500 Hertz aufgenommene Kurve zeigt ein Empfindungsmaximum, wenn die Schallwellen die Ohrmuschel senkrecht treffen, während die Lautstärke um 2 Phon zu einem deutlichen Minimum abnimmt, wenn der Kopf

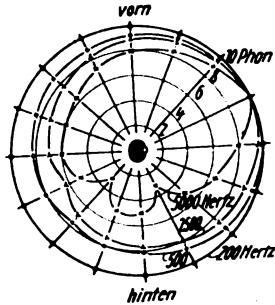


Fig. 22. Richtungsdiagramm für den Schallempfang mit dem rechten Ohr. Ein konstanter Schallsender trifft das Ohr aus den verschiedenen Richtungen. Die maximale Lautstärke ist auf 10 Phon bezogen.

die Schallquelle für das Ohr verdeckt. Für eine Frequenz von 2500 Hertz wird das Minimum nahezu um 4 Phon geringer als das Maximum ermittelt: im gleichen Unterschied stehen die Maxima und Minima stehender Wellen in einem mäßig gedämpften Raume. Der Kopf gibt also für hohe Frequenzen einen sehr starken Schallschatten; bei 2500 Hertz ist der Kopf auch bereits in der Größe einer Wellenlänge, so daß diese Wirkung zu erwarten ist.

Für 5000 Hertz zeigt die innerste Kurve der Diagramme noch größere Richtungsunterschiede. Der Empfang aus der Richtung rechts vorn (für ein rechtes Ohr) ist noch verhältnismäßig günstig,

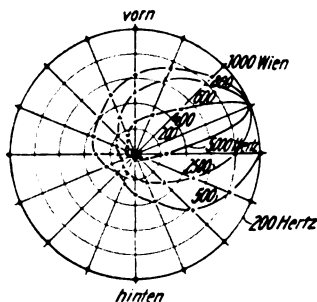


Fig. 23. Richtungsdiagramm wie Fig. 22, die Lautstärke ist jedoch in linearem Maßstab aufgetragen.

obwohl auch in diesem einen Quadranten schon Unterschiede von 2 Phon auftreten. Außerordentlich stark fällt der Empfang ab, wenn die Knorpel der Ohrmuschel vorn Gehörgang die Schallquelle verdecken. Deutlich treten bei

5000 Hertz zwei scharfe Minima auf, die wahrscheinlich durch Interferenz der sich um den Kopf beugenden Schallwellen erzielt werden. Für diese hohen Frequenzen ist schon die Form der Ohrmuschel und die Größe des Gehörganges maßgebend, so daß diese Kurve bei verschiedenen Versuchspersonen nicht gleich ausfallen wird.

Allgemein läßt sich sagen, daß der Kopf auf den Schallempfang unter 300 Hertz keinen Einfluß ausübt; über 300 Hertz tritt mehr und mehr

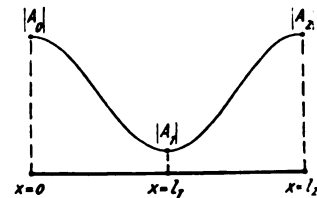


Fig. 24.

eine verdeckende Wirkung für Schallquellen aus der dem Ohr abgelegenen Richtung ein. Für Frequenzen über 2000 Hertz ist das Ohr ein Richtempfänger für die Richtung senkrecht zur Ohrmuschel.

Die Untersuchungen wurden im Institut für Schwachstromtechnik der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Barkhausen bin ich für seine freundliche Anteilnahme und Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet.

VII. Zusammenfassung.

Analog zum Lecherschen Drahtsystem der Hochfrequenztechnik wird eine akustische Meßmethode entwickelt, die es gestattet, das mechanische Verhalten des Trommelfells in Abhängigkeit der Frequenz (Tonhöhe) zu messen: Es wird die Ausbildung stehender Wellen in einer Rohrleitung bestimmt, deren Ende durch das Trommelfell abgeschlossen wird. Aus der Dämpfung der Rohrleitung kann auf die Wirkkomponente, aus den Phasenverhältnissen auf die Blindkomponente des Trommelfellwiderstandes geschlossen werden.

Die mathematischen Grundlagen der Meßmethode werden in Anlehnung an die Theorie elektrischer Leitungen entwickelt.

Die Messungen ergeben, daß das Trommelfell als komplexer Widerstand mit elastischem Charakter aufzufassen ist, der für tiefe Frequenzen sehr groß ist, für 800 Hertz einen kleinsten Wert von etwa $40 \cdot e^{-j45^\circ}$ (cgs) erreicht, oberhalb von 800 Hertz gedämpfte Resonanzen um einen Wert von $140 \cdot e^{-j15^\circ}$ (cgs) durchläuft. Es zeigt sich damit, daß für das Frequenzgebiet um 800 Hertz die größte Ohrempfindlichkeit rein mechanisch durch die Anpassung des Trommelfellwiderstandes

Tabelle IV.
Fehlerberechnung.

f	$\operatorname{Re} \frac{Z_0}{Z_e}$	R	$\sin 2R$	$\frac{2 \operatorname{Im} \frac{\beta \lambda}{4}}{\sin 2R}$	Fehler für R_e	
Hertz	$\div$	$\div$	$\div$	$\div$	Ampl.	Phase
250	$0,045 + j 0,195$	$0,344 + j \cdot 0$	0,744	0,195	2,7 Proz.	$8^{\circ} 20'$
355	$0,083 + j 0,244$	$0,579 + j \cdot 0$	1,417	0,121	4,5 „	$9^{\circ} 45'$
450	$0,136 + j 0,296$	$0,504 + j \cdot 0$	1,188	0,0825	2,0 „	$5^{\circ} 15'$
800	$0,248 + j 0,700$	$0,933 + j \cdot 0$	3,154	0,0377	1,0 „	$3^{\circ} 25'$
2340	$0,250 + j 0,070$	$0,780 + j \cdot 0$	2,273	0,0300	5,7 „	$0^{\circ} 45'$

des an das Luftmedium unterstützt wird, da die Luftcharakteristik ebenfalls bei 40 (cgs) liegt.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen und die Empfindlichkeit der Methode wird besonders hervorgehoben.

Messungen an verschiedenen Versuchspersonen ergeben Übereinstimmung bis etwa 600 Hertz, darüber hinaus unterscheiden sich die Trommelfellwiderstände wesentlich in der Lage der Resonanzstellen.

Ein Einfluß der Ohrmuschel und des Gehörganges auf die Schallaufnahme ist für Frequenzen unter 1500 Hertz nicht feststellbar, was schon nach den Abmessungen von Gehörgang und Ohrmuschel naheliegt. Die Oberflächendämpfung der Ohrmuschel wird im Bereich von 200, 800 und 2400 Hertz zu 2,5, 0,75 und 8 Proz. bestimmt.

Der Kopf stellt für den Schallempfang von 300 Hertz aufwärts mehr und mehr eine Abschirmung dar, über 2000 Hertz tritt starker Richtempfang für die Richtung senkrecht zur Ohrmuschel ein.

VIII. Anhang.

1. Verhältnis der Druckmaxima und -minima längs der Rohrleitung.

Ausgehend vom geschlossenen Rohrende kann der Druck durch die Gleichung

$$p = \text{const.} \cos \gamma x$$

angesetzt werden. Der hyperbolische Cosinus ist in e -Funktionen ausgedrückt

$$\cos \gamma x = \frac{e^{\gamma x} + e^{-\gamma x}}{2} = \frac{e^{\beta x} e^{j a x} + e^{-\beta x} e^{-j a x}}{2}.$$

Da sich Maximum und Minimum um Viertelwellenlängen unterscheiden (Fig. 24), entsprechen die Längen $l_1, l_3, l_5 \dots$ ungeraden, die Längen $l_2, l_4, l_6 \dots$ geraden Vielfachen von $\frac{\lambda}{4}$. $e^{j a x}$ erhält den Wert an den Stellen

$$\begin{aligned} x = l_1, l_5, l_9 \dots & e^{j a x} = \pm j \\ x = l_3, l_7, l_{11} \dots & e^{j a x} = \mp j \\ x = l_0, l_4, l_8 \dots & e^{j a x} = +1 \\ x = l_2, l_6, l_{10} \dots & e^{j a x} = -1. \end{aligned}$$

Wird $e^{\pm \beta x}$ in einer Reihe entwickelt

$$e^{\pm \beta x} = 1 \pm \beta x + \frac{(\beta x)^2}{2} \dots$$

und die weiteren Glieder vernachlässigt, so erhalten die Amplituden $A_1, -A_3, A_5, -A_7 \dots$ die relativen Größen $j\beta l_x$, die Amplituden $A_0, -A_2, A_4, -A_6 \dots$ die relativen Größen $1 + \frac{(\beta l_x)^2}{2}$, sodaß also die absoluten Beträge der örtlich aufeinander folgenden Maxima und Minima im Verhältnis stehen:

$$\begin{aligned} & |A_0| : |A_1| : |A_2| : |A_3| : |A_4| : \dots \\ & = 1 : \beta l_1 : \left[1 + \frac{(\beta l_2)^2}{2} \right] : \beta l_3 : \left[1 + \frac{(\beta l_4)^2}{2} \right] : \dots \end{aligned}$$

2. Additionstheorem¹⁾ für $a \cos u \pm b \sin u$ zur Umformung der Gleichung (XVII) in Gleichung (XVIII).

Der Ausdruck $a \cos u \pm b \sin u$ kann geschrieben werden

$$\begin{aligned} a \cos u + b \sin u &= \\ &= \sqrt{a^2 - b^2} \left[\frac{a}{\sqrt{a^2 - b^2}} \cos u + \frac{b}{\sqrt{a^2 - b^2}} \sin u \right] \quad (I) \end{aligned}$$

Ist nun $\frac{a}{\sqrt{a^2 - b^2}}$ ein hyperbolischer Cosinus und $\frac{b}{\sqrt{a^2 - b^2}}$ der hyperbolische Sinus des gleichen Arguments, also

$$\frac{a}{\sqrt{a^2 - b^2}} = \cosh \xi \quad \frac{b}{\sqrt{a^2 - b^2}} = \sinh \xi \quad (2a, b)$$

so kann der Klammerausdruck in Gleichung (1) geschrieben werden

$$[\cosh \xi \cos u + \sinh \xi \sin u]$$

¹⁾ Die Ableitung ist ausführlich durchgeführt, da die Tables of complex hyperbolic and circular functions von Kenelly, denen die Anregung zu dieser Umformung entnommen wurde, die Umformungsergebnisse unvollständig und teilweise fehlerhaft bringen.

Die Zustandsgleichung der Oberfläche.

Von N. Barbulescu.

1. Die Oberflächenspannung des gesättigten Dampfes.

1. Der Begriff der Oberflächenspannung ist zuerst bei dem flüssigen Zustand angewandt worden. Er ist später, versuchsweise und ohne viel Erfolg, auch auf den festen Zustand ausgedehnt worden¹⁾; aber bei dem gasförmigen Zustand wurde bisher dieser Begriff noch nicht angewandt²⁾.

Sobald wir aber annehmen, daß auch im Gaszustand die Molekeln sich gegenseitig anziehen und infolgedessen eine gewisse Kohäsion auch bei Gasen existiert, folgt notwendigerweise, daß auch bei gasförmigen Stoffen eine gewisse Oberflächenspannung existieren soll. Wenn wir uns also von den Bedingungen des sogenannten „idealen Zustands“ entfernen und zu den wirklichen Gasen übergehen, dürfen wir auch die Oberflächenspannung in Betracht ziehen. Natürlich können, wegen ihrer Expansionsneigung, die Gase nicht mehr in derselben direkten Art wie die Flüssigkeiten das Auftreten einer echten Oberflächenspannung aufweisen, infolgedessen kann man bei denselben zunächst diesen Begriff nur theoretisch aufdecken und studieren. Der zugänglichste Weg dazu scheint über das Studium des gesättigten Dampfes bei höheren Temperaturen zu führen, um so mehr, weil wir dabei in enger Berührung mit der experimentellen Wirklichkeit bleiben. Im ersten Teil dieser Arbeit nehmen wir uns vor, die Oberflächenspannung des gesättigten Dampfes zu studieren.

2. Die Kohäsionskräfte befinden sich im Gleichgewicht nur im Innern einer Gasmasse, so lautet ein Grundgesetz der Gastheorie. Dieses Gleichgewicht wird, sobald wir zu den Molekeln der Oberfläche übergehen, gestört. Wenn auch bei Gasen die Molekeln der Oberflächenschicht ähnlichen Kohäsionskräften, deren Resultante gegen das Innere und normal zur Oberfläche gerichtet ist, unterworfen sind, dann gibt uns die Laplacesche Theorie als Wert dieser Resultante

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{A} + \frac{\mathfrak{S}}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

wo $\mathfrak{A}$ den Normaldruck auf einer ebenen Fläche und $\frac{\mathfrak{S}}{2} = a$ die Oberflächenspannung des Gases

1) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II (3), 80.

2) Am Ende des IV. Kapitel seines Werkes „Kontinuität usw.“ neigt van der Waals dazu, die Möglichkeit der Existenz einer Oberflächenspannung bei Gasen anzunehmen.

darstellt. Nach van der Waals haben wir

$$\mathfrak{P} = \frac{a}{v^2},$$

eine Formel die, bei Kenntnis der Zustandsgleichung des Gases, die numerische Berechnung des inneren Druckes $\mathfrak{P}$ erlaubt. Die experimentellen Bestimmungen haben gezeigt, daß a von der Temperatur stark beeinflusst wird, was Clausius dazu führte, in der Zustandsgleichung von van der Waals eine Korrektur in diesem Sinne einzuführen. Einen etwas komplizierteren Ausdruck für diesen Innendruck können wir aus der Zustandsgleichung von Wohl¹⁾, die eine der genauesten bekannten Zustandsgleichungen ist, herleiten

$$\mathfrak{P} = \frac{a}{T v (v - b)} - \frac{c}{T^2 v^3}.$$

Die Rolle dieses Innendruckes in dem Verhalten der Gase ist wohlbekannt. Wenn ein Gas oder ein Dampf einen Druck f auf die Gefäßwand ausübt, so würde ein ideales Gas unter denselben Bedingungen den Druck p_i ausüben:

$$p_i = f + \mathfrak{P} \quad (2)$$

3. Für die Berechnung der Oberflächenspannung des gesättigten Dampfes beziehen wir uns auf die bekannte Erscheinung der Kapillarität. Es sei f die Dampfspannung am oberen

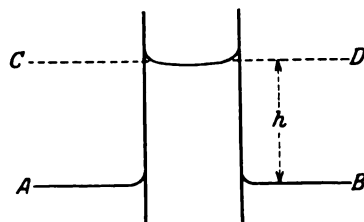


Fig. 1.

Niveau CD ; es darf denselben Wert sowohl im Innern als auch außerhalb des Kapillarrohrs aufweisen, sonst kommt man (Lord Kelvin) zu der Möglichkeit des „Perpetuum mobile“. Es sei weiter f_0 die Dampfspannung am unteren Niveau AB ; es wird

$$f = f_0 - h \sigma, \quad (3)$$

wo σ die Dichte des gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur und h die mittlere Höhe der Flüssigkeitssäule im Kapillarrohr darstellt. Auf der ebenen Fläche CD haben wir nach (1), (2), (3):

$$f = p_i - \mathfrak{A} - h \sigma. \quad (4)$$

Der gesättigte Dampf im Innern des Kapillarrohrs weist in Berührung mit der erzeugenden

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 1, 1914.

Flüssigkeit einen konvexen Meniskus auf. Wenn wir $R_1 = R_2 = r$ setzen und da bei benetzender Flüssigkeit der Randwinkel null wird, so haben wir

$$\bar{f} = p_i - \left(\frac{2\sigma}{r} \right) \quad (5)$$

wo r der Radius des Kapillarrohres ist. Durch Kombination von (4) und (5) ergibt sich

$$\alpha = \frac{r h \sigma}{2} \quad (6)$$

Diese Formel erlaubt uns die Bestimmung der Oberflächenspannung des gesättigten Dampfes bei Kenntnis seiner Dichte und der Steighöhe der erzeugenden Flüssigkeit im Kapillarrohr.

4. In den beigefügten Tabellen haben wir die Oberflächenspannung des gesättigten Dampfes bei Äthyläther, Methylformiat, Äthylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Chlorbenzol, für ein ziemlich beträchtliches Temperaturintervall berechnet. Die benutzten numerischen Daten sind der bekannten Arbeit von W. Ramsay und J. Shields entnommen worden¹⁾.

Äthyläther		Methylformiat		Äthylacetat	
t	α Dynen/cm	t	α Dynen/cm	t	α Dynen/cm
20	0,04	20	0,04	20	0,007
40	0,07	30	0,05	80	0,07
50	0,09	40	0,07	90	0,09
60	0,12	50	0,09	100	0,11
70	0,15	60	0,12	110	0,13
80	0,17	70	0,15	120	0,16
90	0,21	80	0,19	130	0,19
100	0,24	90	0,22	140	0,22
110	0,27	100	0,26	150	0,25
120	0,30	110	0,31	160	0,28
130	0,32	120	0,35	170	0,31
140	0,34	130	0,39	180	0,34
150	0,35 Max.	140	0,43	190	0,36
160	0,34	150	0,46	200	0,37
170	0,31	160	0,48 Max.	210	0,38 Max.
180	0,23	170	0,47	220	0,37
185	0,18	180	0,47	230	0,32
190	0,12	190	0,42	240	0,22
193	0,06	200	0,32	245	0,14
		210	0,13		

Wie übrigens zu erwarten war, wächst die Oberflächenspannung des gesättigten Dampfes mit der Temperatur, sie zeigt also ein entgegengesetztes Verhalten wie die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten. Wie aus den obigen Tabellen ersichtlich, weist die Oberflächenspannung aller untersuchten Dämpfe ein Maximum in der Nähe des kritischen Punktes auf. Die absoluten Temperaturen, die diesem Maximum entsprechen, sind korrespondierende Temperaturen, wie in den beigefügten Tabellen bewiesen wird.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 433, 1893.

Tetrachlorkohlenstoff		Benzol		Chlorbenzol	
t	α Dynen/cm	t	α Dynen/cm	t	α Dynen/cm
20	0,01	80	0,07	150	0,10
80	0,07	90	0,08	160	0,12
90	0,10	100	0,10	170	0,14
100	0,12	110	0,13	180	0,16
110	0,14	120	0,15	190	0,19
120	0,17	130	0,18	200	0,21
130	0,20	140	0,21	210	0,24
140	0,22	150	0,24	220	0,27
150	0,26	160	0,28	230	0,30
160	0,30	170	0,31	240	0,33
170	0,33	180	0,34	250	0,36
180	0,36	190	0,37	260	0,39
190	0,39	200	0,40	270	0,42
200	0,42	210	0,43	280	0,44
210	0,44	220	0,46	290	0,45
220	0,46 Max.	230	0,473	300	0,46 Max.
230	0,45	240	0,474 Max.	310	0,45
240	0,44	250	0,46	320	0,44
250	0,41	260	0,42	330	0,40
260	0,35	270	0,34		
270	0,26	280	0,27		

Äthyläther Kritische Temp. 194,5°	$\frac{T_m^1}{T_c} = 0,904$
Methylformiat Kritische Temp. 214°	0,889
Äthylacetat Kritische Temp. 251°	0,921
Tetrachlorkohlenstoff Kritische Temp. 283°	0,886
Benzol Kritische Temp. 288,5°	0,913
Chlorbenzol Kritische Temp. 360°	0,905
Essigsäure Kritische Temp. 321,5°	0,930
Methylalkohol Kritische Temp. 240°	0,941
Äthylalkohol Kritische Temp. 243,1°	0,935

Dieses bemerkenswerte Maximum wird bei allen hier studierten Dämpfen gefunden und wir sind berechtigt zu glauben, daß dies einem allgemeinen Verhalten des gesättigten Dampfes entspricht.

5. Die Einführung des Begriffes der Oberflächenspannung bei Gasen und insbesondere bei

¹⁾ Die reduzierten Temperaturen sind hier nur in erster Annäherung gegeben, da, weil unsere Berechnungen von 10° zu 10° ausgeführt werden, auch die Normaltemperatur des Maximum nicht genau angegeben werden kann.

gesättigten Dämpfen führt notwendigerweise zu einer Änderung der bisherigen physikalischen Auffassung der Oberflächenspannung bei den Flüssigkeiten selbst. So wie diese von Ramsay und Shields experimentell bestimmt worden ist, d. h. in Gegenwart des gesättigten Dampfes,

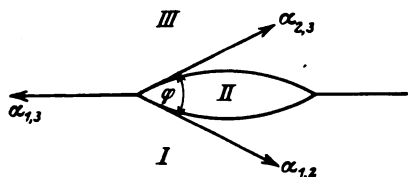


Fig. 2.

darf sie also nicht mehr als die „eigentliche Oberflächenspannung“ der Flüssigkeit, sondern als die „relative Oberflächenspannung“, so wie sie gewöhnlich an der Grenzfläche zweier Fluida entsteht, betrachtet werden.

Betrachten wir drei Fluida in Berührung, deren entsprechende „relativen Oberflächenspannungen“ seien $\alpha_{1,2}$, $\alpha_{1,3}$, $\alpha_{2,3}$. Im Falle, wo der Winkel φ sehr klein ist, wird die Gleichgewichtsbedingung durch bekannte Gleichung dargestellt:

$$\alpha_{1,3} = \alpha_{1,2} + \alpha_{2,3}.$$

Nehmen wir nun als Medium I irgendeine Flüssigkeit, als Medium II ihren gesättigten Dampf und als Medium III die Luft, so stellt in diesem Falle $\alpha_{1,2}$ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit α_r in Berührung mit ihrem eigenen gesättigten Dampf; $\alpha_{2,3}$ die Oberflächenspannung α des Dampfes selbst und $\alpha_{1,3}$ die „eigene Oberflächenspannung“ α der Flüssigkeit. Wir haben also

$$\alpha_r = \alpha - \alpha,$$

d. h. die „relative Oberflächenspannung“ einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf ist gleich der Differenz zwischen ihrer „eigentlichen Oberflächenspannung“ und der des gesättigten Dampfes.

Der Wert α wird von der Formel (6) bestimmt, während er sich aus der Kapillaritätstheorie als

$$\alpha = \frac{r h \varrho}{2} \quad (7)$$

ergibt, wo ϱ die Dichte der Flüssigkeit ist. Daraus ergibt sich sofort

$$\alpha_r = \frac{r h}{2} (\varrho - \sigma) \quad (8)$$

eine sehr bekannte Formel, zu der man auf verschiedenen Wegen gelangen kann.

6. Nach Lord Kelvin¹⁾ hängt die Dampfspannung von der Krümmung der Flüssigkeits-

oberfläche ab; sie ist größer über einer konvexen Oberfläche und kleiner über einer konkaven, als über einer ebenen Oberfläche. Es sei $\bar{f}$ die Dampfspannung über einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche und f' die, die einer gekrümmten Oberfläche entspricht. Wir haben nach Lord Kelvin

$$f' = \bar{f} + \frac{\alpha \sigma}{\varrho - \sigma} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (9)$$

wo die Zeichen den oben festgestellten Sinn haben. Es sind mehrere Demonstrationen für dieses Theorem bekannt, wovon die von Warburg¹⁾, R. Helmholtz²⁾, B. Galitzine³⁾, Stefan⁴⁾, Bakker⁵⁾ erwähnt seien. Lippmann⁶⁾ ist der einzige, der versucht hat, der Erscheinung eine physikalische Deutung zu geben, indem er die Wirkung der Schwere auf ein in einer Flüssigkeitssäule gelöstes Gas in Betracht zog. Es ist aber ersichtlich, daß der von Lippmann erdachte Mechanismus mehr einen Kunstgriff darstellt und nichts mit der Wirklichkeit gemein hat. Wir werden versuchen, den Ursachen dieser Erscheinung auf Grund der Formel (2) und der auf Dämpfe angewandten Laplaceschen Formel näherzutreten.

Nach der Formel (2) ergibt sich die Spannung $\bar{f}$ des gesättigten Dampfes als die Differenz zwischen dem Druck p_i des ideellen Gases und den Innendruck $\mathfrak{P}$. Nun ist nach (1) der Innendruck größer bei konvexer — und kleiner bei konkaver — als bei einer ebenen Oberfläche. Wenn eine Flüssigkeit eine freie konkave Oberfläche aufweist, dann hat der gesättigte Dampf eine entsprechend gekrümmte konvexe Oberfläche und infolgedessen ein größeres $\mathfrak{P}$, was nach obigem einer Verkleinerung von $\bar{f}$ entspricht. Das Umgekehrte trifft bei einem konvexen flüssigem Meniskus (es ist der gesättigte Dampf der in diesem Falle eine konkave Oberfläche aufweist).

In der Annahme einer Oberflächenspannung des gesättigten Dampfes erleidet die Demonstration der Formel (9) eine leichte Abänderung und führt gleichzeitig zu einem etwas anderem Ergebnis (vgl. Chwolson, Lehrbuch der Physik). In der Tat, wenn wir mit p_i die Spannung des „idealen Dampfes“ für das Niveau AB bezeichnen, haben wir für das Niveau CD $p_i - h\sigma$. Wenn wir nun die Bedingung des hydrostatischen Gleichgewichtes für die Ebene AB schreiben,

$$p_i - \mathfrak{P} + K = p_i - \mathfrak{P} + P + h(\varrho - \sigma)$$

1) Wied. Ann. 28, 394, 1886.

2) Wied. Ann. 27, 522, 1886.

3) Wied. Ann. 35, 200, 1888.

4) Wied. Ann. 29, 655, 1886.

5) Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 218, 1907.

6) C. R. 152, 239, 1911.

1) Phil. Mag. (4) 42, 448, 1871.

so ergibt sich:

$$h(\varrho - \sigma) = -(\alpha - a) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Beim Kombinieren mit der Formel (3) erhalten wir

$$\bar{f} = \bar{f}_0 + \frac{(\alpha - a)\sigma}{\varrho - \sigma} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (10)$$

Im Unterschied gegen Formel (9) von Lord Kelvin, die nur die Oberflächenspannung der Flüssigkeit enthält, hebt die Formel (10) auch den Einfluß der Oberflächenspannung des Dampfes hervor. Wie ersichtlich, wird (9) identisch mit (10), wenn wir α als „relative“ Oberflächenspannung betrachten, so wie wir sie oben definiert haben.

Lord Kelvins Theorem führt zu einer viel einfacheren Formel, wenn wir von der Gegenwart der Flüssigkeit absehen und unser Augenmerk nur dem Dampfe allein zuwenden. Dann ergibt sich aus (1), (2), (3):

$$\bar{f} = \bar{f}_0 - a \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Dieser Ausdruck stellt einen Sonderfall der Formel (10) für $\alpha = \varrho = 0$ dar.

II. Das Eötvössche Gesetz.

1. Das Problem der Bestimmung des Molekulargewichtes hat bis jetzt keine allgemeine von dem Aggregatzustand unabhängige Lösung gefunden. Die üblichen Methoden der Bestimmung des Molekulargewichtes sind nur für die in großer Verdünnung befindliche Materie anwendbar, also für Gase und verdünnte Lösungen; bei den Flüssigkeiten und besonders bei den festen Körpern wird das Molekulargewicht nur auf indirektem Wege und mit Hilfe von mehr oder weniger plausiblen Annahmen geschätzt. Es werden hierfür verschiedene empirische Formeln verwendet, die von Chemikern mehr oder weniger geschickt gehandhabt werden; nur flößen uns die erhaltenen Resultate kein großes Vertrauen ein, da wir überhaupt nicht wissen, was hinter diesen Formeln steckt.

Eine der meist verwendeten Methoden der Bestimmung des Molekulargewichtes bei Flüssigkeiten beruht auf der Kapillarität. Eötvös¹⁾ zeigte auf Grund des Theorems der korrespondierenden Zustände, daß der Ausdruck $\frac{d}{dT}(\alpha V^{2/3})$ für alle Flüssigkeiten den gleichen Wert haben soll (α ist dabei die Oberflächenspannung in dem gewöhnlich angewandten Sinne und V das Molekularvolumen im flüssigen Zustand). Da bei der

graphischen Darstellung der Abhängigkeit des Produktes $\alpha V^{2/3}$ von der Temperatur Eötvös eine Gerade erhielt, nahm er die Gleichung

$$\alpha V^{2/3} = 0,227 (T'_k - T)$$

als allgemein gültig an. In dieser Formel ist T'_k eine von der kritischen wenig entfernte Temperatur. Ostwald¹⁾ nennt den Ausdruck $\alpha V^{2/3}$ die „molekulare Oberflächenenergie“ und hebt als erster die Verwendbarkeit dieser Formel zur Bestimmung des Molekulargewichtes bei reinen Flüssigkeiten hervor. Obige Benennung ist von M. Born und R. Courant²⁾ allerdings beanstandet worden. Da die nachfolgenden Betrachtungen die Ansichten von Born und Courant als Grundlage benutzen, mögen ihre diesbezüglichen Ansichten wörtlich wiedergegeben werden: „In der Literatur findet sich für den Ausdruck $\alpha V^{2/3}$ die durchaus irreführende Bezeichnung „molekulare Oberflächenenergie“. Wir haben dieses Wort mit Absicht vermieden, denn das Eötvössche Gesetz ist nicht die Energiegleichung, sondern die Zustandsgleichung der Oberfläche. Dieses ist nicht nur ein prinzipieller Unterschied, sondern man würde auch zu einem vollkommen falschen Resultate kommen, wollte man das Eötvössche Gesetz als den Ausdruck der Oberflächenenergie ansehen.“

2. Eine ausgedehnte Untersuchung über die Anwendbarkeit des Eötvösschen Gesetzes verdankt man Ramsay und Shields. Sie bringen obiges Gesetz auf die Form

$$\alpha V^{2/3} = K(\tau - d), \quad (11)$$

wo $\tau = T_k - T$ und d eine Konstante unbekannter Natur ist. Die Einführung dieser Konstante d scheint einigermaßen befremdend, da dieselbe die Symmetrie des Ausdruckes stört. Nichtsdestoweniger erweist sich deren Einführung in der Formel als notwendig zur richtigen Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse. Dies ist um so befremdender, als die Theorie nicht zu der obigen Formel (11), sondern zu der einfacheren Formel

$$\alpha V^{2/3} = K\tau \quad (12)$$

führt, wie aus den Arbeiten von Madelung³⁾, Born-Courant zu ersehen ist. Es existiert also hier ein bisher ungeklärter Widerspruch zwischen Theorie und Experiment. Die erste führt notwendigerweise zu der Formel (12), während die experimentellen Ergebnisse nur mit der Formel (11) in Einklang zu bringen sind.

1) Allg. Chem. **1**, 541, 1891.

2) Physik. Zeitschr. **14**, 731, 1913.

3) Physik. Zeitschr. **14**, 729, 1913.

1) Wied. Ann. **27**, 448, 1886.

Aus dem Vorangehenden ergibt sich zwanglos aber eine Erklärung dieses Verhaltens und eine Beseitigung dieses Widerspruches. Die bisher bekannten theoretischen Versuche zur Feststellung der Zustandsgleichung der Oberfläche ziehen alle ausnahmslos den gesättigten Dampf nicht in Betracht, bzw. nehmen ohne weiteres an, daß die Dichte desselben zu vernachlässigen sei, so daß die angewandte Oberflächenspannung der „eigentlichen Oberflächenspannung“ der Flüssigkeit entspricht, so wie sie sich aus der Formel (7) ergibt. In Übereinstimmung mit der Theorie genügt diese „eigentliche Oberflächenspannung“ nur der einfachen Zustandsgleichung (12). In der Tat hat Bogdan¹⁾ als erster gezeigt, daß die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nach der Formel (7) berechnet, zu der Zustandsgleichung (12) führt.

Der Ausdruck (11) bezieht sich aber auf die „relative Oberflächenspannung“, die der Formel (8) entspricht, da die Versuche von Ramsay-Shields zur Messung der Größe α_r führen, weil die Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf steht, dessen Druck nicht zu vernachlässigen ist. Korrekt geschrieben, ist also die Zustandsgleichung der Oberfläche einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf nur durch die Formel

$$(\alpha - \alpha) V^{1/2} = K(\tau - d) \quad (13)$$

wiedergegeben.

3. Die Theorie der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten läßt eine gewisse Analogie zwischen den Eigenschaften der Oberflächenschicht und denen einer gespannten Membran hervortreten. In logischer Verfolgung dieser Analogie, wenn wir die Oberflächenschicht als mehr oder weniger wirkliche Membran auffassen wollen, sind wir genötigt anzunehmen, daß auch bei den Flüssigkeiten zwei verschiedene Oberflächenspannungen existieren, nämlich eine an der Außenseite der als Membran gedachten Oberfläche, die andere auf der Innenseite derselben, die wir mit α_{ar} bzw. α_{ir} bezeichnen werden. Bei niedriger Temperatur, wo die Einwirkung des gesättigten Dampfes zu vernachlässigen ist, können wir annehmen $\alpha_{ar} = \alpha_{ir} = \alpha$. Wenn aber die Einwirkung des gesättigten Dampfes sich fühlbar zu machen beginnt, dann wird ohne weiteres ersichtlich, daß sie intensiver auf α_{ar} als auf α_{ir} einwirken wird. Es wird also deswegen $\alpha_{ir} > \alpha_{ar}$. Die Größe α_{ar} , die aus dem dynamischen Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf zustande kommt, ist mit α_r identisch zu setzen.

Wir nehmen an, daß die „Unterflächenspannung“ α_{ir} der einfachen Zustandsgleichung:

$$\alpha_{ir} s = K\tau \quad (14)$$

folgt. Nur ist das durch (14) beschriebene Verhalten der direkten experimentellen Nachprüfung unerreichbar, denn die experimentellen Bestimmungen geben uns nur die Größe α_r . Die Einführung dieser letzten Größe an Stelle von α_{ir} in der Gleichung (14), werden wir mittels eines Verfahrens vornehmen, das ähnlich ist dem von Dieterici¹⁾ für den Übergang von dem inneren zum äußeren auf der Gefäßwand ausgeübten Drucke verwendeten.

Bezeichnen wir mit d die Arbeit, die bei der Umformung einer Molekularoberfläche geleistet wird, also

$$d = \int_{Sa}^{Si} \alpha ds,$$

dann kommen wir durch Anwendung der Gleichung (14) bei der isothermen Umwandlung zu der Gleichung

$$d = K\tau \log \frac{\alpha_{ir}}{\alpha_r},$$

woraus sich unmittelbar

$$\alpha_r = \alpha_{ir} e^{-\frac{d}{K\tau}} \quad (15)$$

ergibt. Diese Formel stellt die Beziehungen zwischen der „Unter- und der „relativen Oberflächenspannung“ dar. Aus (14) und (15) folgt des weiteren die Gleichung:

$$\alpha_r s = K\tau e^{-\frac{d}{K\tau}}, \quad (16)$$

die die Zustandsgleichung der Oberfläche einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf darstellt. Für Temperaturen, die genügend weit von dem kritischen Punkte entfernt sind, geht der Ausdruck (16) in der Eötvösschen Gleichung über. Obige Überlegungen erklären vollständig den Sinn der Konstante d ; sie bedeutet eine Arbeit und infolgedessen darf sie nicht

t	α_r	α_{ir}
150	17,67	18,33
160	16,62	17,27
170	15,67	16,32
180	14,66	15,30
190	13,69	14,32
200	12,72	13,34
210	11,75	12,37
220	10,81	11,42
230	9,88	10,43
240	8,94	9,53
250	8,04	8,62
260	7,14	7,71
270	6,37	6,83
280	5,40	5,94
290	4,54	5,07
300	3,79	4,31

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 82, 93, 1913.

1) Ann. d. Phys. (4) 5, 51, 1901.

in Graden bemessen sein, wie es bisher meistens geschah.

Der Größenunterschied zwischen α_r und α_r ist selbstverständlich sehr klein wegen der kleinen Werte der Konstante d . Eine Orientierung über die diesbezüglichen Größenverhältnisse gibt uns vorstehende Tabelle (S. 52), die die Zusammenstellung dieser Werte für Chlorbenzol enthält.

4. Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Prüfung der Formel (16) mit Hilfe der Messungen

Äthyläther.

Kritische Temp. 194,5°.

$$\frac{\Delta}{2,303} = 4,36651 \quad \log_{10} K = 0,3409406$$

t	τ	$\alpha_r V^{1/3}$ beob.	$\alpha_r V^{1/3}$ ber.	$\alpha_r V^{1/3}$ $R-S$
20°	174,5°	363,7	361,2	360,5
40°	154,5°	317,4	317,4	317,1
50°	144,5°	296,0	295,5	295,3
60°	134,5°	272,8	273,6	273,6
70°	124,5°	251,0	251,8	251,9
80°	114,5°	229,5	229,9	230,2
90°	104,5°	208,1	208,1	208,4
100°	94,5°	186,9	186,3	186,8
110°	84,5°	165,3	164,5	165,0
120°	74,5°	143,6	142,7	143,3
130°	64,5°	122,0	121,0	121,6
140°	54,5°	100,4	99,3	99,9
150°	44,5°	78,7	77,8	78,3
160°	34,5°	58,6	56,5	56,5
170°	24,5°	39,0	35,6	34,8
180°	14,5°	19,9	15,9	13,0
185°	9,5°	12,3	7,2	2,2
190°	4,5°	5,5	1,05	-8,7

Methylformiat.

Kritische Temp. 214°.

$$\frac{\Delta}{2,303} = 2,56988 \quad \log_{10} K = 0,3099922$$

t	τ	$\alpha_r V^{1/3}$ beob.	$\alpha_r V^{1/3}$ ber.	$\alpha_r V^{1/3}$ $R-S$
20°	194°	383,9	384,2	384,1
30°	184°	363,7	363,7	363,7
40°	174°	343,2	343,3	343,2
50°	164°	322,6	322,9	322,8
60°	154°	302,5	302,5	302,4
70°	144°	282,7	282,1	282,0
80°	134°	262,0	261,7	261,6
90°	124°	241,5	241,3	241,1
100°	114°	221,2	220,9	220,7
110°	104°	200,5	200,5	200,2
120°	94°	180,0	180,2	179,9
130°	84°	159,4	159,8	159,5
140°	74°	138,3	139,4	139,1
150°	64°	118,0	119,1	118,6
160°	54°	97,1	98,8	98,2
170°	44°	76,9	78,5	77,8
180°	34°	57,3	58,3	57,4
190°	24°	37,7	38,3	37,0
200°	14°	19,2	18,7	16,5
210°	4°	4,0	1,9	-3,9

Äthylacetat.

Kritische Temp. 251°.

$$\frac{\Delta}{2,303} = 3,18567 \quad \log_{10} K = 0,3495713$$

t	τ	$\alpha_r V^{1/3}$ beob.	$\alpha_r V^{1/3}$ ber.	$\alpha_r V^{1/3}$ $R-S$
20°	231°	500,7	500,5	499,2
80°	171°	367,2	366,6	365,7
90°	161°	344,4	344,0	343,9
100°	151°	321,7	321,7	321,2
110°	141°	299,0	299,3	298,9
120°	131°	277,1	277,0	276,6
130°	121°	254,7	254,7	254,4
140°	111°	231,9	232,3	232,1
150°	101°	209,6	210,0	209,9
160°	91°	187,1	187,3	187,6
170°	81°	164,8	165,4	165,4
180°	71°	143,0	143,2	143,1
190°	61°	120,4	120,9	120,8
200°	51°	98,9	98,5	98,6
210°	41°	78,4	76,7	76,3
220°	31°	56,8	54,7	54,1
230°	21°	35,7	33,1	31,8
240°	11°	15,9	12,6	9,6
245°	6°	7,2	3,9	-1,6

Tetrachlorkohlenstoff.

Kritische Temp. 283°.

$$\frac{\Delta}{2,303} = 2,4340 \quad \log_{10} K = 0,3221230$$

t	τ	$\alpha_r V^{1/3}$ beob.	$\alpha_r V^{1/3}$ ber.	$\alpha_r V^{1/3}$ $R-S$
80°	203°	414,6	414,6	414,7
90°	193°	393,7	393,6	393,7
100°	183°	372,3	372,6	372,6
110°	173°	351,7	351,6	351,6
120°	163°	330,3	330,6	330,5
130°	153°	309,4	309,6	309,5
140°	143°	288,1	288,6	288,4
150°	133°	267,4	267,7	267,4
160°	123°	246,7	246,7	246,3
170°	113°	226,0	225,2	225,3
180°	103°	204,8	204,7	204,2
190°	93°	183,3	183,8	183,2
200°	83°	162,3	162,8	162,1
210°	73°	140,8	141,9	141,1
220°	63°	118,9	121,0	120,0
230°	53°	96,8	100,0	99,0
240°	43°	76,5	79,2	77,9
250°	33°	55,5	58,5	56,8
260°	23°	35,9	37,8	35,8
270°	13°	21,7	17,7	14,7

von Ramsay-Shields. In der letzten Kolonne jeder Tabelle sind vergleichsweise auch die von diesen Autoren nach Formel (11) berechneten Werte angegeben worden.

Die Betrachtung dieser Tabelle zeigt, daß im allgemeinen der Gültigkeitsbereich der Formel

$$\alpha_r V^{1/3} = K \tau e^{-\frac{1}{\tau}} \quad (16a)$$

Benzol.
Kritische Temp. 288,5°.

$$\frac{\Delta}{2,303} = 2,85471 \quad \log_{10} K = 0,3230766$$

t	τ	$\alpha_r V^{1/3}$ beob.	$\alpha_r V^{1/3}$ ber.	$\alpha_r V^{1/3}$ $R-S$
80°	208,5°	425,1	425,1	425,1
90°	198,5°	404,5	404,0	404,0
100°	188,5°	384,0	383,0	383,0
110°	178,5°	362,9	362,0	361,9
120°	168,5°	341,6	340,9	340,9
130°	158,5°	320,3	319,9	319,8
140°	148,5°	299,0	298,9	298,8
150°	138,5°	278,1	277,9	277,8
160°	128,5°	256,9	256,9	256,7
170°	118,5°	235,2	235,8	235,7
180°	108,5°	213,8	214,8	214,6
190°	98,5°	193,4	193,8	193,6
200°	88,5°	172,5	172,8	172,5
210°	78,5°	151,9	151,9	151,5
220°	68,5°	131,0	130,9	130,5
230°	58,5°	110,1	110,0	109,4
240°	48,5°	89,0	89,1	88,4
250°	38,5°	68,7	68,3	67,3
260°	28,5°	48,6	47,6	46,3
270°	18,5°	28,8	27,3	25,3
275°	13,5°	19,9	17,5	14,8
280°	8,5°	9,0	8,3	4,2

Chlorbenzol.
Kritische Temp. 360°.

$$\frac{\Delta}{2,303} = 3,33246 \quad \log_{10} K = 0,3206327$$

t	τ	$\alpha_r V^{1/3}$ beob.	$\alpha_r V^{1/3}$ ber.	$\alpha_r V^{1/3}$ $R-S$
150°	210°	423,2	423,6	423,1
160°	200°	401,3	402,7	402,3
170°	190°	381,8	381,8	381,5
180°	180°	360,5	360,9	360,8
190°	170°	340,0	340,0	340,0
200°	160°	319,1	319,1	319,2
210°	150°	298,2	298,2	298,5
220°	140°	277,0	277,3	277,7
230°	130°	256,2	256,4	256,9
240°	120°	234,9	235,5	236,2
250°	110°	213,9	214,6	215,4
260°	100°	192,8	193,7	194,6
270°	90°	171,9	172,9	173,9
280°	80°	150,6	152,0	153,1
290°	70°	128,9	131,2	132,3
300°	60°	109,7	110,4	111,5
310°	50°	90,3	90,0	90,8
320°	40°	71,5	69,1	70,0
333°	27°	46,7	42,5	43,0

mit der Gleichung von Eötvös zusammenfällt. Beide Formeln erweisen sich gültig nur für Temperaturen, die mindestens um 30° weit von der kritischen Temperatur entfernt sind. Für Temperaturen, die näher dem kritischen Punkte sind, erweist sich Formel (16) der von Eötvös

überlegen, da die Gleichung (16) im Gegensatz zur letzteren nur zu positiven Werten führt.

Alle oben studierten Stoffe haben bekanntlich ein normales Verhalten und zeigen keine sogenannte Molekularassoziation. Charakteristisch für die hier verwendete Zustandsgleichung der Oberfläche ist die Unabhängigkeit der Größe Δ von der Temperatur und der Größe K von der Natur der Substanz. Der mittlere Wert von K , berechnet nach den besonderen, in der Formel (16a) angewandten Werten, beträgt 2,1277 und ist also wenig verschieden von dem Wert 2,1209 von Ramsay-Shields.

5. Es existiert eine ganze Klasse von Stoffen, bei denen ebensoviel die Gleichung von Eötvös, wie die Gleichung (16), ihre Gültigkeit verlieren. Um die Formel (11) auch in diesem Gebiete der anormal sich verhaltenden Körper anwenden zu können, führen Ramsay-Shields die Hypothese einer „Molekularassoziation“ ein, die die Größe $V^{1/3}$ obiger Gleichung beeinflussen soll. Im Gegensatz hierzu, unter Verwerfung obiger Hypothese, kommen Livingston und Morgan¹⁾ zu zufriedenstellenden Resultaten nur mit Hilfe der Annahme, daß die Temperaturabhängigkeit des Ausdrucks $\alpha_r V^{1/3}$ komplizierter sei als in dem Gesetz von Eötvös. Sie geben der Zustandsgleichung der Oberfläche die Form

$$\alpha_r V^{1/3} = A + Bt + Ct^2, \quad (17)$$

wo t die Temperatur in Celsius-Graden und A , B , C empirische Konstanten bedeuten.

Da auch wir an der Wirklichkeit der Molekularassoziation Zweifel hegen²⁾, haben wir eine Verallgemeinerung der Gleichung (16a) versucht, und zwar im Gegensatz zu Ramsay-Shields und in einer der von Livingston-Morgan ähnlichen Weise. In der Tat bedingt die Verwendbarkeit der Zustandsgleichung (16) bei verschiedenen Temperaturen implizite die Annahme $\Delta = \text{const.}$ Diese allzu einfache Annahme kann nicht unbedingt und für alle Stoffe wahr sein, so daß im allgemeinen für Δ folgender Ausdruck angenommen werden dürfte:

$$\Delta = a\tau^2 + b\tau + c. \quad (18)$$

Die Zustandsgleichung (16a) nimmt eine allgemeinere Form an:

$$\alpha_r V^{1/3} = K' \tau e^{-\frac{a\tau^2 + c}{\tau}}, \quad (19)$$

wo

$$K' = K e^{-b}.$$

Für die Prüfung der Gleichung (19) haben wir folgende Tabelle aufgestellt, unter Verwendung der mehrfach erwähnten experimentellen

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, 112, 1909.

²⁾ Vgl. N. Barbulescu, Bull. Soc. Sciences. Cluj. IV, 62, 1928.

Messungen von Ramsay-Shields. Die letzte Kolonne jeder Tabelle enthält die Werte von $\alpha_r V^{1/2}$, so wie sie mit Hilfe der Formel (17) von Livingston und Morgan berechnet worden sind.

Essigsäure.

Kritische Temp. $321,5^{\circ}$.

$$\frac{c}{2,303} = 2,792407 \quad \frac{a}{2,303} = 0,000391$$

$$\log_{10} K' = 0,2257902.$$

t	τ	$\alpha_r V^{1/2}$ beob.	$\alpha_r V^{1/2}$ ber.	$\alpha_r V^{1/2}$ $L-M$
20°	301,5°	371,2	378,3	364,1
130°	191,5°	261,5	262,1	262,4
140°	181,5°	250,2	250,2	251,0
150°	171,5°	238,4	238,1	239,3
160°	161,5°	226,3	225,7	227,2
170°	151,5°	213,9	213,1	214,8
180°	141,5°	200,2	200,2	202,0
190°	131,5°	187,9	187,1	188,9
200°	121,5°	174,9	173,7	175,4
210°	111,5°	160,5	160,1	161,6
220°	101,5°	146,9	146,2	147,5
230°	91,5°	132,1	132,1	132,0
240°	81,5°	117,5	117,8	118,0
250°	71,5°	101,5	103,0	102,7
260°	61,5°	86,0	88,1	87,2
270°	51,5°	71,6	72,9	71,2
280°	41,5°	54,8	57,6	54,9
290°	31,5°	39,9	41,9	38,3
300°	21,5°	25,1	26,3	21,3

Methylalkohol.

Kritische Temp. $240,0^{\circ}$.

$$\frac{c}{2,303} = 1,742720 \quad \frac{a}{2,303} = 0,000858$$

$$\log_{10} K' = 0,2583270.$$

t	τ	$\alpha_r V^{1/2}$ beob.	$\alpha_r V^{1/2}$ ber.	$\alpha_r V^{1/2}$ $L-M$
20°	220°	271,4	253,4	266,5
70°	170°	216,2	210,1	220,3
80°	160°	206,6	206,1	210,1
90°	150°	196,3	196,8	199,5
100°	140°	186,7	187,0	188,5
110°	130°	176,7	176,7	177,3
120°	120°	166,3	165,9	165,7
130°	110°	154,8	154,7	153,7
140°	100°	142,9	142,9	141,4
150°	90°	131,3	131,0	128,8
160°	80°	118,1	117,8	116,0
170°	70°	104,8	104,3	102,6
180°	60°	91,0	90,3	89,0
190°	50°	76,1	75,8	75,7
200°	40°	60,6	60,6	60,7
210°	30°	45,4	44,8	46,0
220°	20°	29,2	28,5	31,1
230°	10°	13,4	12,1	15,8

Es wird aus dieser Tabelle ersichtlich, daß die Genauigkeit der Formeln (17) und (19) dieselbe

Äthylalkohol.

Kritische Temp. $243,1^{\circ}$.

$$\frac{c}{2,303} = 2,213986 \quad \frac{a}{2,303} = 0,000685$$

$$\log_{10} K' = 0,3298203.$$

t	τ	$\alpha_r V^{1/2}$ beob.	$\alpha_r V^{1/2}$ ber.	$\alpha_r V^{1/2}$ $L-M$
20°	223,1°	331,0	328,5	328,8
40°	203,1°	307,3	307,2	308,4
60°	183,1°	284,8	285,1	286,1
80°	163,1°	261,2	261,2	261,9
90°	153,1°	247,9	248,5	249,1
100°	143,1°	235,0	235,5	235,8
110°	133,1°	221,7	221,9	222,0
120°	123,1°	208,0	207,8	207,8
130°	113,1°	193,3	193,3	193,1
140°	103,1°	178,8	178,2	177,9
150°	93,1°	163,0	162,6	162,2
160°	83,1°	147,2	146,5	146,1
170°	73,1°	130,1	129,8	129,4
180°	63,1°	112,6	112,6	112,3
190°	53,1°	94,9	94,9	94,8
200°	43,1°	75,7	76,4	76,7
210°	33,1°	57,1	57,5	58,2
220°	23,1°	39,2	38,2	39,2
230°	13,1°	19,8	18,6	19,8

ist und die damit erhaltenen Werte ziemlich zufriedenstellend ausfallen. Die Zustandsgleichung (19) ist aber der Gleichung (17) überlegen durch die größere Genauigkeit des Wertes der darin benutzten kritischen Temperaturen. In der Tat, wenn wir für jeden Stoff die Zustandsgleichung (17) gleich null setzen und nach T auflösen, erhalten wir folgende kritische Temperaturen:

Essigsäure $T_k = 311,3^{\circ}$ Methylalkohol $240,1$ Äthylalkohol $240,3$

während die Messungen von Young, die in der Gleichung (19) benutzt wurden, zu etwas anderen Werten führen.

6. Als „eigentliche Zustandsgleichungen“ der Oberfläche werden wir solche Gleichungen bezeichnen, in welchen die „eigentliche Oberflächenspannung“ der Flüssigkeit eingeführt wird. Wie wir oben erwähnt haben, ist die erste Gleichung dieser Art von Bogdan studiert worden, obgleich seine Beweisführung auf eine unhaltbare Annahme sich gründet, wegen seiner Unkenntnis des Lord Kelvinschen Theorems. Die Gleichung (12) ist von Bogdan nur für sogenannte „normale“ Stoffe geprüft worden. Für „anormale“ Verbindungen nimmt er eine komplizierte Temperaturfunktion an, nämlich:

$$\alpha V^{1/2} = \tau (K - B\tau^m), \quad (20)$$

wo m eine mit der Natur der Flüssigkeit veränderliche Größe ist, die die Werte 1, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ usw. haben kann.

Eine größere Genauigkeit wird durch Einführung der Dampfspannung in solche Gleichungen erhalten. Bei der Annahme einer Proportionalität zwischen der Verdampfungswärme und dem Ausdrücke $\alpha V^{1/2}$ erhält man¹⁾ im Falle normaler Stoffe:

$$\alpha V^{1/2} = k T \log \frac{\pi_0}{p}, \quad (21)$$

wo T die absolute Temperatur, p die Spannung des gesättigten Dampfes und π_0 der kritische Druck des betreffenden Dampfes bedeutet. Für die sogenannten „anormalen“ Körper erhalten wir unter derselben Grundannahme, aber bei Einführung der Nernstschen Formel²⁾ für die Verdampfungswärme

$$\alpha V^{1/2} = (A + B T + C T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0} \right), \quad (22)$$

wo A , B und C empirische Konstanten sind. Die Gleichungen (21) und (22) sind bis zum kritischen Punkte gültig.

Zusammenfassung.

1. Es wurde versucht, die Existenz einer Oberflächenspannung auch bei Gasen und gesättigten Dämpfen festzustellen. Auf Grund der Betrachtungen von Laplace und Lord Kelvin wurde die Größe der Oberflächenspannung der gesättigten Dämpfe berechnet. Es wurde gefunden, daß dieselbe mit der Temperatur bis zu einem Maximum wächst, das in der Nähe des kritischen Punktes liegt. Die diesen Maximis entsprechenden Temperaturen sind korrespondierende Temperaturen.

2. Es wurde gezeigt, daß die „relative“ Oberflächenspannung einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf gleich der Differenz zwischen ihrer „eigentlichen“ Oberflächenspannung und der des gesättigten Dampfes zu setzen ist. Dabei wurde als „eigentliche“ Oberflächenspannung der Flüssigkeit bzw. des Dampfes deren Spannung in Berührung mit Luft als inneres Medium angenommen.

3. Es wurde auf Grund der so festgestellten Oberflächenspannung eine Erklärung des Phänomens von Lord Kelvin gegeben.

4. Der bisherige Widerspruch zwischen der theoretisch abgeleiteten und der experimentell gültigen Formel von Eötvös wurde erklärt und beseitigt.

5. Um die Einführung der Konstante d in der gewöhnlichen Formel von Eötvös zu erklären, wurde angenommen, daß an der Oberfläche jeder Flüssigkeit zwei Oberflächenspan-

nungen, eine innere und eine äußere O. S., in Betracht zu ziehen sind. Diese Annahme führte zu einer neuen Zustandsgleichung der Oberfläche

$$\alpha_r V^{1/2} = K \tau e^{-\frac{d}{\tau}},$$

deren Gültigkeit für normale Stoffe geprüft wurde und deren Genauigkeit die der Eötvöschen Formel übertrifft.

Für anormale Stoffe wurde dieselbe Formel angewandt, wo aber für d eine lineare Temperaturfunktion eingeführt wurde.

Klausenburg (Cluj), Laborat. f. physikal. Chem. d. Universität.

(Eingegangen 17. Oktober 1929.)

Ein Gegentaktoszillator für Elektronenschwingungen.

Von H. E. Hollmann.

(Vorgetragen auf der Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Kreuznach am 24. November 1929.)

Während sich sehr kurze gedämpfte elektrische Wellen auf einfache Weise durch Funkenentladungen herstellen lassen und mit ihrer geringsten Länge von etwa 0,1 mm bereits in das Gebiet der langwelligen Wärmestrahlen hineinreichen, treten bei der Erzeugung ungedämpfter Wellen mit Elektronenröhren erhebliche Schwierigkeiten auf. Es versagen nämlich in dem Bereich von Dezi- und Zentimeterwellen die bei geringeren Frequenzen gebräuchlichen Anordnungen und Prinzipien vollkommen, weil die Bewegungsvorgänge der Elektronen zu langsam gegenüber der Periodendauer verlaufen¹⁾. Theoretisch würden zwar mikroskopisch kleine Röhren auch in diesem Wellenbereich noch trägeheitslos arbeiten, doch ist hier natürlich bald eine technische Grenze gezogen.

Durch einen Zufall entdeckten Barkhausen und Kurz²⁾ eine völlig neuartige Erzeugungsweise ungedämpfter Wellen von mehreren Dezimetern Länge, und zwar die bekannte „Bremsfeldschaltung“ einer Dreielektrodenröhre. Diese unterscheidet sich von der normalen Betriebsweise dadurch, daß das Gitter ein hohes positives, die Anode dagegen ein schwach negatives Potential gegenüber dem Heizfaden erhält. Infolge der anormalen Feldverteilung zwischen den Elektroden führen die vom Heizfaden emittierten Elektronen eine Pendelbewegung um das Gitter aus, indem sie bei ihrem Flug in Richtung auf das

1) N. Barborescu, Bull. Soc. Sciences Cluj 4, 251, 1928.

2) Gött. Nachr. 1906, Heft I.

Gitter zu beschleunigt, nach dem Durchtritt durch das Gitter in dem nunmehr in entgegengesetzter Richtung wirkenden elektrischen Bremsfeld verzögert und in ihrer Bewegung umgekehrt werden. Die auf diese Weise schwingenden Elektronen strahlen dann, wie in einem „Riesenatom“, elektrische Wellen aus.

Während auf Grund dieser einfachen Vorstellung die Bewegung eines einzelnen Elektrons leicht zu übersehen ist, ergeben sich bei Betrachtung der Gesamtmasse der vom Heizfaden ausgesandten Elektronen einige Schwierigkeiten, denn damit die Pendelbewegung nach außen wirksam wird und Wellen ausstrahlt, ist die Annahme erforderlich, daß die Elektronen — wenigstens in der Mehrzahl — in einer gewissen Ordnung, d. h. synchron und konphas schwingen. Ohne auf die verschiedenen, zum Teil recht entwickelten Theorien einer solchen geordneten Elektronenbewegung einzugehen, sei hier die Anschauung einer Steuerung durch die negative Raumladung vertreten. Danach vermehrt im eingeschwungenen Zustand die rückwärts aus dem Anodenraum in den Kathodenraum eindringende Elektronenwolke die Raumladung vor der Kathode und setzt dadurch den Emissionsstrom herab. Während der nächsten Viertelperiode der Elektronenumkehr, in der die Elektronen den Kathodenraum wieder verlassen, nimmt die Raumladung wieder auf ihren alten Wert ab, der Emissionsstrom steigt auf den Sättigungsbetrag, und es wird eine neue Elektronenwolke durch die Gittermaschen in den Anodenraum geschleudert, bei deren Rückkehr sich dann der ganze Steuervorgang wiederholt. Die Folge dieser Vorstellung ist, daß beim Schwingungseinsatz der mittlere Ruhestrom absinken muß, was schon von Barkhausen und Kurz (l. c. 2. Fig. 3) und späterhin von anderen Autoren³⁾ experimentell bestätigt wird.

Nach der Barkhausenschen Theorie ist die Frequenz der Elektronenschwingungen eine unmittelbare Funktion der elektrischen Feldstärke zwischen den Elektroden, oder für eine gegebene Röhre der Elektrodenpotentiale, denn je rascher sich die Elektronen bewegen, um so kürzer wird die einer Hin- und Rückbewegung entsprechende Periodendauer. Die Wellenlänge muß also mit steigenden Elektrodenspannungen abnehmen, was mit dem Experiment in vollem Maße übereinstimmt; nur in besonderen Ausnahmefällen, z. B. bei sehr großen Elektrodenabständen⁴⁾ oder beim völligen Fehlen einer ausgesprochenen Brems-
elektrode⁵⁾ kehrt zufolge eines Überwiegens der negativen Raumladung die Beziehung um, so daß die Wellenlänge mit den Spannungen zunimmt.

Nicht mehr so einfach liegen die Verhältnisse, wenn ein Schwingungskreis an die Röhre ange-

koppelt wird. Dann hängt nämlich die Elektronenfrequenz nicht ausschließlich von den Elektrodenpotentialen, sondern auch vom Abstimmzustand des Schwingungssystems ab, wie es in der Fig. 1 dargestellt ist (l. c. ⁴⁾ ⁶⁾.

Zunächst ist oberhalb der Kurvenschar das Schema eines Elektronenoszillators mit einem Lecherschen Paralleldrahtsystem angegeben. Wird die Abstimmbrücke längs der Drähte verschoben, so ändern sich die Wellenlängen entsprechend den für drei verschiedene Gitterspannungen geltenden Kurven. Darin lassen sich drei Schwingungsgebiete von ganz verschiedenem Charakter unterscheiden: Erstens der Bereich „A“ reiner Barkhausen-Kurz-Schwingungen, deren Wellenlänge in Übereinstimmung mit der Theorie von der Verstimmung des Schwingungssystems unbeeinflusst bleibt, dafür aber mit wachsender Gitterspannung abnimmt. Zweitens hebt sich ein Bereich „B“ ab, in dem die Wellenlänge gerade das umgekehrte Verhalten aufweist, d. h. sich unabhängig von den Elektrodenpotentialen nur mit der Verstimmung des Paralleldrahtsystems ändert. Diese Schwingungsform der Bremsfeldschaltung ist erstmalig von Gill und Morrell⁷⁾ beobachtet worden und ist deshalb von besonderer praktischer Bedeutung, weil sie sich nicht allein durch ihre höhere Frequenz, sondern vor allem durch eine weitaus größere Intensität vor den reinen Barkhausen-Kurz-Schwingungen auszeichnet. Im dritten Bereich „C“ findet schließlich ein stetiger Übergang zwischen Bereich „A“ und „B“ statt, wobei die Wellenlänge gleichzeitig von beiden Faktoren, nämlich den Elektrodenpotentialen einerseits und den Abstimmverhältnissen andererseits abhängt. In Unkenntnis der beiden Grenzbereiche hat dieser stetige Übergang zu einer großen Zahl der verschiedensten Theorien Anlaß gegeben, von denen indessen keine den experimentellen Beobachtungen vollkommen gerecht zu werden vermag.

Die mehrfache Wiederholung der Frequenzsprünge und das mehrfache Auftreten der verschiedenen Bereiche rührt von Oberschwingungen des Paralleldrahtsystems her. Von Wichtigkeit ist, daß sich die Elektroden in einem Spannungsbauch befinden, wie es die in Fig. 1 gestrichelt eingezeichnete und die Spannungsverteilung auf den Lecherdrähten darstellende Linie angibt, damit die induzierten Wechselspannungen hinreichende Beträge erreichen.

Die Ursache für den plötzlichen, sprunghaften Übergang des Bereichs „A“ in den Bereich „B“ sind die von den Elektronenschwingungen im Paralleldrahtsystem induzierten Wechselspannungen, die sich den Elektrodengleichspannungen überlagern und auf die Schwingun-

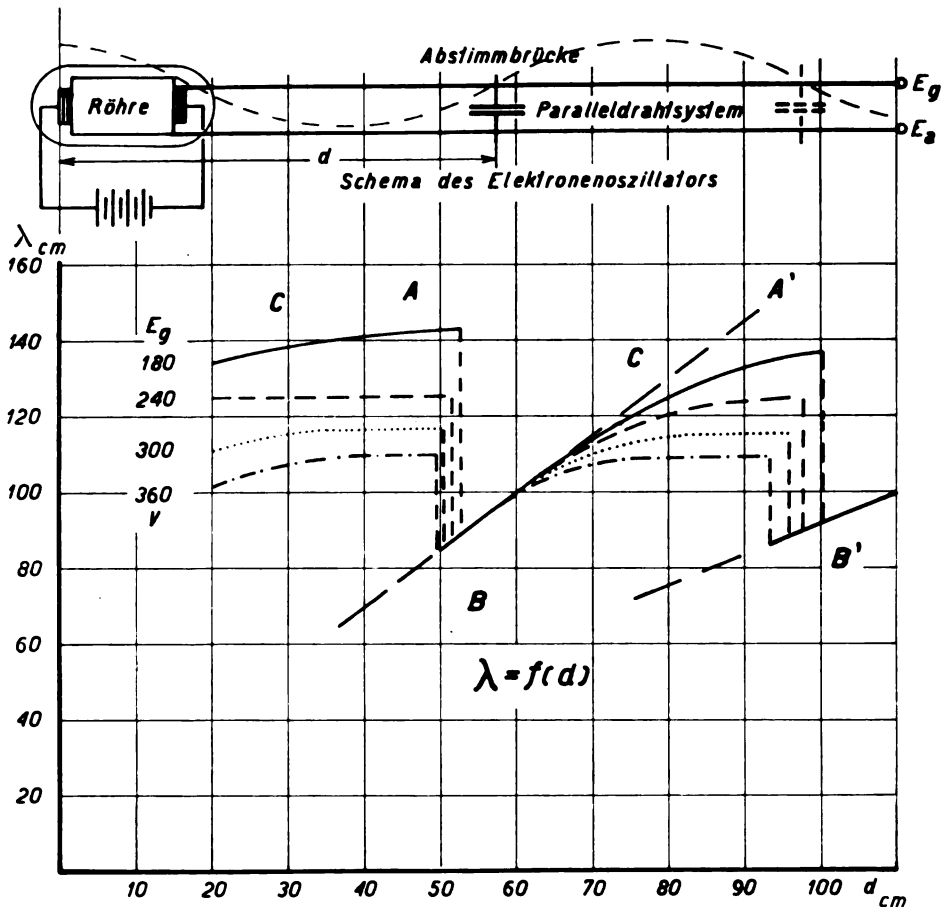


Fig. 1. Schema des Elektronenoszillators nach Barkhausen-Kurz mit Abstimmkurven.

gen zurückwirken. Aus der Theorie der Elektronenbewegung im Wechselfeld (l. c. 4. Teil I § 6b) ergibt sich, daß eine Erhöhung der Elektronenfrequenz eintritt. Liegt die Abstimmung des Drahtsystems daher über der Elektronenfrequenz, so nimmt diese, entsprechend der Höhe der induzierten Wechselspannung, die ihrerseits wieder von der Abstimmung abhängt, zu und nähert sich der Eigenfrequenz der Paralleldrähte. Dadurch findet aber ein weiterer Spannungsanstieg und eine weitere Annäherung an die Resonanz statt und so fort. Ersichtlich kommt es zu einem Aufschaukelvorgang, der sowohl die Wechselspannungen als auch die damit zusammenhängende Elektronenfrequenz betrifft, und der mit der völligen Resonanz mit dem Drahtsystem einen stabilen Endzustand erreicht. Da der Prozeß in Analogie zur bekannten Energierückkopplung verläuft, nur mit der Erweiterung, daß sich neben der Energie auch die Frequenz emporschaukelt, kann er als Frequenzrückkopplung bezeichnet werden^{*)}. Hierzu sei bemerkt, daß die Frequenzrückkopplung durchaus nicht etwa auf Elektronenschwingungen be-

schränkt ist, sondern daß sich analoge Verhältnisse im ganzen Frequenzbereich elektrischer und auch mechanischer Schwingungen realisieren lassen. Auf den Elektronenoszillator angewandt stellt die Frequenzrückkopplung eine Erweiterung der Energie- oder Amplitudenrückkopplung über die eingangs gekennzeichnete Grenze der Frequenz nach kurzen Wellen hin dar.

Das Streben der Technik und der Forschung geht einerseits nach einer Steigerung der Schwingungsleistung, andererseits nach einer Verkürzung der Wellenlängen. Der zur Leistungssteigerung sonst allgemein eingeschlagene Weg einer Vergrößerung der Senderöhre führt im vorliegenden Fall nicht zum Ziel, weil die Röhrenelektroden einen wesentlichen Bestandteil des Schwingungssystems bilden, und ihre Vergrößerung daher eine Verlängerung des Wellenbereichs zur Folge haben würde. Aber auch eine beliebige Verkürzung der Wellenlänge, die nach der Theorie von Barkhausen und Kurz lediglich durch hinreichende Steigerung der Feldstärke zwischen den Elektroden zu erreichen sein müßte, erweist sich als unmöglich. Es zeigt sich

im Gegenteil, daß bei kleinen Elektrodenabständen die Schwingungen schon bei geringeren Spannungen aussetzen, als bei größeren Röhren, wenn man die beschränkte Belastbarkeit der Elektrodensysteme berücksichtigt. Dies ist auf Grund der Steuerwirkung durch die negative Raumladung leicht zu erklären, indem bei großen Feldstärken die Raumladung zu gering wird, um die geforderte Steuerwirkung noch auszuüben. Vor allem außerhalb des Gitters wird die Raumladung mit zunehmendem Gitterpotential rasch abnehmen, weil die Zahl der kraft ihrer kine-

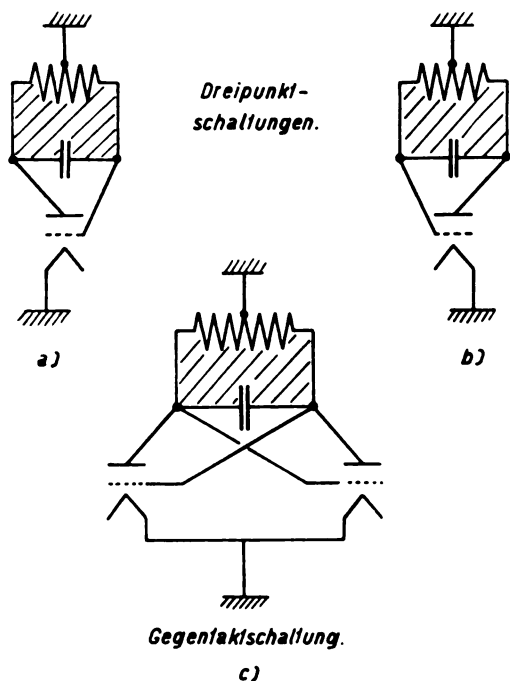


Fig. 2. Entstehen einer Gegentaktschaltung c) aus zwei einzelnen Dreipunktschaltungen a) und b).

tischen Energie die Niveauflächen des Gitters durchdringenden Elektronen immer geringer wird, je stärker die Anziehungskraft der Gitterstäbe ist. In solchen Fällen geht also der periodische Elektronenstrom in der Bremsfeldanordnung in einen kontinuierlichen über, und die zur Schwingungserzeugung geforderte Ordnung des Elektronentanzes hört auf.

Im Folgenden wird nun eine Anordnung beschrieben, welche die beiden Forderungen nach einer Steigerung der Leistung und der Frequenz miteinander zu vereinigen gestattet. Sie beruht auf dem im Bereich längerer Wellen allgemein bekannten Gegentaktschaltung von Eccles-Holborn-Mesny⁹⁾, das, soweit es zum Verständnis des Folgenden von Bedeutung ist, an Hand der Fig. 2 kurz erläutert sei. Die Figur zeigt unter a)

und b) zwei unter der Bezeichnung „Dreipunktschaltungen“ bekannte Schwinganordnungen, danach benannt, daß die Steuerspannungen für Gitter und Anode sowie der Nullpunkt an drei Punkten des durch die Schraffur hervorgehobenen Schwingungskreises abgegriffen werden. Beide Schaltungen unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß die Anschlüsse von Gitter und Anode vertauscht sind, wodurch sich am Prinzip der Schaltung nichts ändert, d. h. in beiden Fällen wird der Schwingungskreis durch die Röhren in gleicher Weise angeregt. Aus einer Kombination von a) und b) geht die Gegentaktschaltung c) hervor, bei welcher zwei Röhren im Gegentaktschaltung, d. h. mit einer Phasenverschiebung von 180 Grad arbeiten, denn wenn die eine Röhre die positive

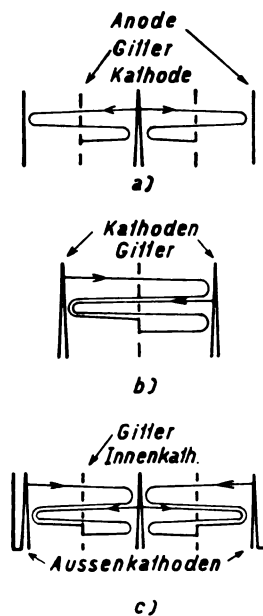


Fig. 3. Schema des Elektronengegentaktozillators.

Halbwelle erhält, befindet sich die andere im negativen Bereich und umgekehrt. Der Schwingungskreis selbst wird dabei als Ganzes mit vermehrter Energie angeregt, als in den Einzelschaltungen, wobei, wie beim bekannten Gegentaktschaltung, Unsymmetrien durch die Röhrenkennlinien kompensiert werden. Das Gegentaktschaltungsprinzip hat denn auch vor allem im Bereich von Meterwellen seine Überlegenheit über die einfachen Rückkoppelschaltungen bewiesen¹⁰⁾.

Auf welche Weise sich das Gegentaktschaltungsprinzip auf den Elektronenoszillator übertragen läßt, wird aus der Fig. 3 ersichtlich. Darin stellt zunächst die Fig. a) einen Schnitt durch eine normale zylindrische Dreielektrodenröhre dar, in deren beiden Hälften sich zwei Elektronen vom Heizfaden aus in entgegengesetzten Richtungen

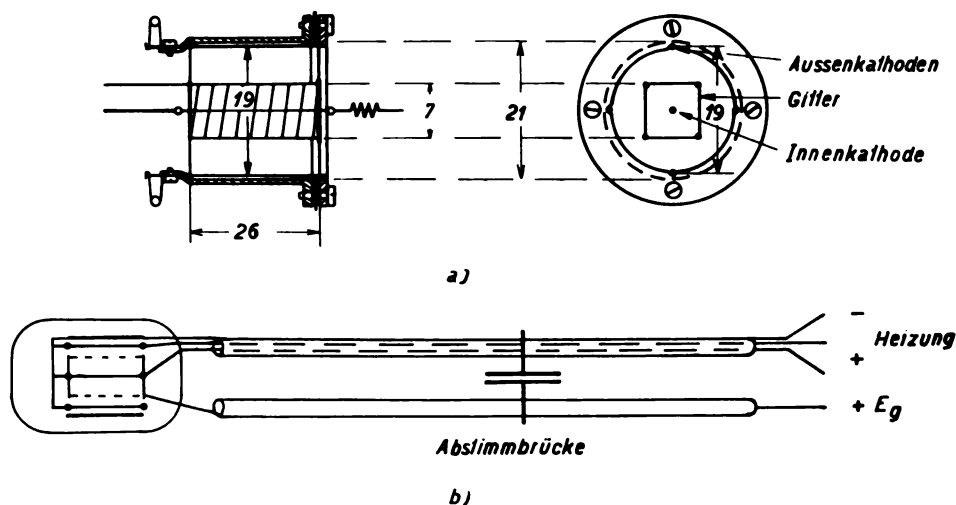


Fig. 4. Schema der Gegentaktröhre a) und Anschluß des Abstimmsystems b) (Maße in mm).

bewegen. Kombiniert man die beiden Hälften, indem man sie ebenso wie die Schaltungen a) und b) der vorhergehenden Figur durch Verschieben zur Deckung bringt, so erhält man die unter b) dargestellte Symmetrieanordnung. Diese besteht also aus einer Gitterelektrode von hohem positivem Potential, zu deren beiden Seiten Glühkathoden angeordnet sind. Jede dieser Kathoden wirkt für die von der anderen ausgehenden und durch das Gitter hindurchfliegenden Elektronen als Bremsselektrode, weil beide gegenüber dem Gitter das Potential Null haben. Zuzufolge der Steuerwirkung der negativen Raumladung ist auch hier zu erwarten, daß die gesamte Elektronenmasse synchron und konphas schwingt, das bedeutet aber, daß die von beiden Kathoden ausgehenden Elektronenwolken, analog den beiden Röhren der Gegentaktschaltung, um 180 Grad phasenverschoben sind, so daß sich für zwei Elektronen die in die Abb. eingezeichneten Bahnen ergeben.

Schließlich zeigt die Abb. 3c die Anwendung des Gegentaktsprinzips auf die zylindrische Röhrenform, wobei die Außenkathode aus einzelnen, durch eine „Anode“ nach außen abgeschirmten Heizfäden gebildet wird; ebenso kann natürlich auch eine Heizspirale oder etwa ein indirekt beheizter Oxydzylinder Verwendung finden.

Den Aufbau einer, dem letzten Schema entsprechenden Versuchsröhre zeigt die Fig. 4a. Analog den zur Erzeugung von Barkhausen-Kurz-Schwingungen besonders geeigneten „Schott“-Röhren besitzt sie ein prismatisches Gitter, über dessen 4 Längsträger eine Bewicklung aus dünnem Draht angebracht ist. Außer dem inneren Heizfaden sind in etwa 1 mm Abstand von der Außenelektrode 4 weitere Heizfäden ausgespannt. Um den Abstimmvorgang

in bezug auf beide Kathoden symmetrisch zu gestalten, sind Innen- und Außenkathode mit dem Außenzylinder zusammengefaßt und dem Schema 4b entsprechend mit einem Leiter eines Paralleldrahtsystems verbunden, während der andere Leiter zum Gitter führt. Unsicherheiten,

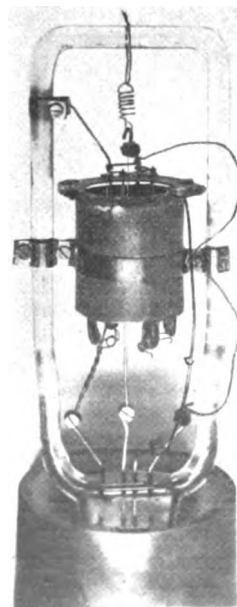


Fig. 5. Ansicht der Gegentaktröhre.

die durch Drosselspulen in den Batteriezuleitungen entstehen könnten, sind dadurch ausgeschaltet, daß die verschiedenen Heizzuleitungen im Innern des röhrenförmigen Parallelleiters geführt sind, und mit demselben abgestimmt

werden. Die Fig. 5 gibt eine Ansicht der Gegentaktröhre im Lichtbild und läßt oberhalb der Außenelektrode einen zur Befestigung der 4 Außenheizfäden dienenden, isolierten Metallring, sowie unterhalb 4 Spannfedern erkennen. Die Innenkathode wird von der oben sichtbaren Spiralfeder gespannt gehalten.

Ohne auf die umfangreichen, mit dieser Röhre angestellten Versuche im Einzelnen einzugehen, seien die erhaltenen Resultate an Hand der Fig. 6 zusammengefaßt. Daß bei kalten Außenkathoden die vom inneren Heizfaden emittierten Elektronen die Barkhausensche Pendelbewegung ausführen und auch der Frequenzrückkopplung unterliegen, ist ohne Weiteres zu erwarten, stellt doch in dieser Betriebsweise die Gegentaktröhre nichts weiter als eine normale Dreielektrodenröhre dar, wenn man von der geringen Feldverzerrung durch die 4 äußeren Heizfäden absieht. Diese Vermutung wird denn auch durch die mittlere Kurve der Fig. 6 bestätigt, welche den charakteristischen Verlauf der Wellenlänge mit den 3 Schwingungsgebieten der Barkhausen-Kurz, Gill und Morrell- und der Übergangsschwingungen aufweist. Im Widerspruch mit den bisherigen Anschauungen steht indessen die weitere Beobachtung, daß auch bei alleiniger Heizung der Außenkathoden Elektronenschwingungen auftreten, obwohl in diesem Fall die Potentialverteilung für die schwingenden Elektronen gerade umgekehrt ist. Darauf mag

denn auch zurückzuführen sein, daß, wie die obere Kurve der Fig. 6 angibt, die Frequenz gegenüber den Schwingungen der Innenkathode etwas geringer ist, und daß der Einsatz der Frequenzrückkopplung später erfolgt.

Daß die Verhältnisse freilich bei Heizung der Innen- und der Außenkathoden nicht vollkommen spiegelbildlich sind, geht aus dem „negativen“ Anodenstrom hervor, welcher allgemein als Kennzeichen von Elektronenschwingungen auftritt und dem negativen Anodenpotential entgegenfließt¹¹⁾. Er geht nämlich bei Heizung der Außenkathoden nicht etwa auf die kalte Innenkathode über, wie es bei einer völligen Umkehr der Verhältnisse der Fall sein müßte, sondern fließt ebenso wie bei der normalen Bremsfeldanordnung auf den äußeren Zylinder ab, wobei die Elektronen zwischen den Außenheizfäden hindurchfliegen müssen. Um den inneren Draht bildet sich eine so starke negative Raumladungswolke, daß selbst bei positiven Spannungen von über 100 Volt noch kein merklicher Strom auftritt, und auch keine Rückwirkung auf die Elektronenfrequenz festzustellen ist. Abgesehen von der geringfügigen Abweichung der Frequenzen scheint damit der Mechanismus der Schwingungen in beiden Fällen derselbe zu sein, wobei es gleichgültig ist, von welcher Seite aus die Einführung und Nachlieferung von Elektronen in den Schwingungsvorgang stattfindet.

Die untere Kurve der Fig. 6 zeigt

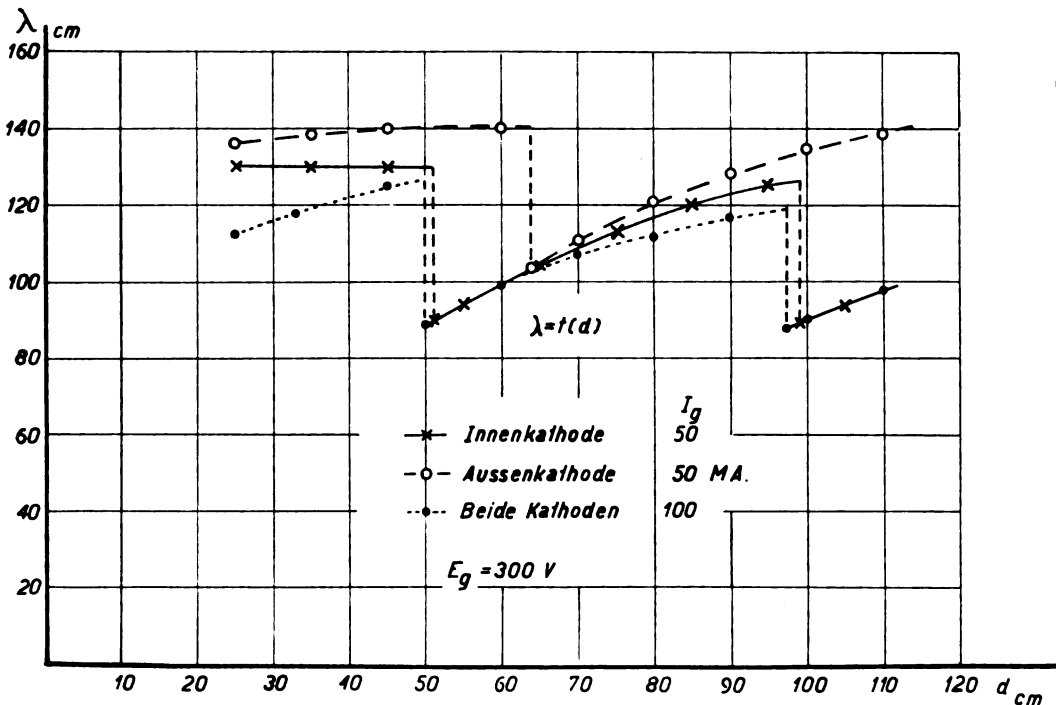


Fig. 6. Abstimmkurven des Gegentaktozillators.

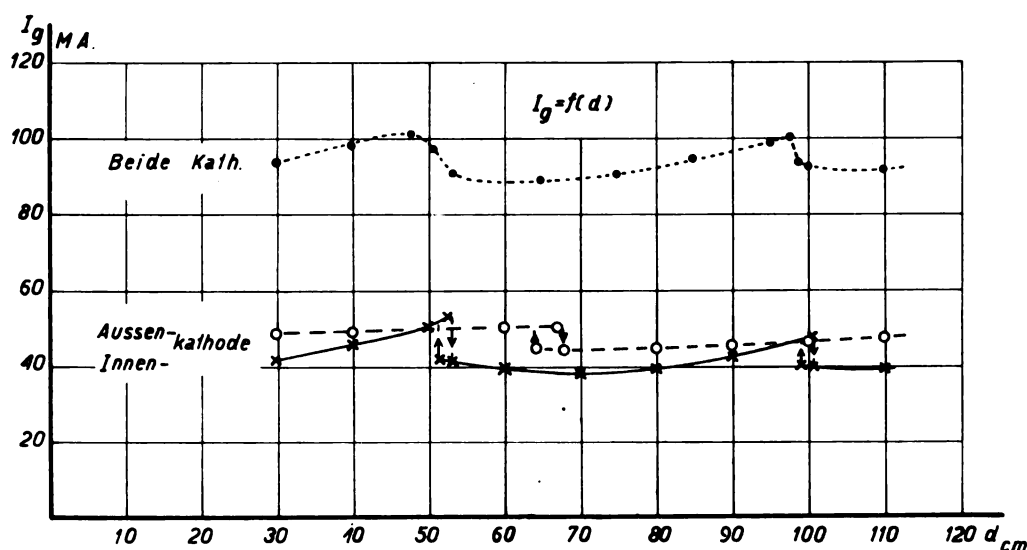


Fig. 7. Verlauf des Gitterstroms bei Änderung der Abstimmung.

Verlauf der Wellenlänge für den Fall, daß beide Kathoden gleichzeitig geheizt werden; dabei steigt der Gitterstrom natürlich auf den doppelten Betrag an. Die erwartete Synchronisierung macht sich nicht allein in einer beträchtlichen Zunahme der Schwingungsintensität, sondern vor allem dadurch bemerkbar, daß die beiden an sich verschiedenen Frequenzen der einzelnen Kathoden zu einer einheitlichen Welle zusammenfallen, die zudem unterhalb der beiden Einzelwellen liegt. Auch diese Gegentaktsschwingungen unterliegen der Frequenzrückkopplung*).

Daß die Verhältnisse jedoch bei der Gegensteuerung nicht mehr so übersichtlich liegen, wie bei der einfachen Bremsfeldanordnung, lehrt eine Beobachtung des Gitterstroms, der allgemein beim Einsatz der Frequenzrückkopplung um den Betrag absinkt, um den der negative Anodenstrom ansteigt. Für die drei verschiedenen Heizungen ist sein Verlauf mit der Abstimmung der Paralleldrähte in der Fig. 7 wiedergegeben. Wird nur eine der beiden Kathoden geheizt, so ändert er sich sprunghaft, wie es nach den bisherigen Versuchen und der Theorie gefordert werden muß, wobei sich zudem starke Zieherscheinungen in einer Verlagerung der Sprungstelle in Richtung der Abstimmung bemerkbar machen. Demgegenüber findet bei der Gegen-

steuerung beider Kathoden eine stetige Abnahme des Gitterstroms statt, so daß sich beliebige Zwischenwerte einstellen lassen; eine Erklärung für diese Anomalie kann auf Grund der vorhandenen Unterlagen noch nicht gegeben werden.

Was nun die praktischen Vorzüge der Gegentaktanordnung betrifft, so beruhen sie zunächst auf einer Leistungssteigerung über das von den Einzelkathoden erzeugte Maß hinaus. Vorläufig stehen freilich einer maximalen Energieausbeute noch die Abweichungen der Einzelfrequenzen im Wege, die aber durch passende Dimensionierung der Gitterelektrode leicht zu beseitigen sind. Auch hierin liegt eine Parallele zur Gegentakt-schaltung, da deren Wirkungsgrad ebenfalls nur dann am größten ist, wenn die beiden Röhren in ihren elektrischen Daten völlig übereinstimmen.

Ein weiterer Vorzug ist die Ausdehnung der Schwingungsbereiche nach höheren Elektroden-spannungen oder, was damit gleichbedeutend ist, nach kürzeren Wellen hin. Dies hat seine Ursache darin, daß die steuernde Raumladung nicht mehr allein von den das Gitter passierenden Elektronen gebildet wird, sondern um die Emission der zweiten Kathode vermehrt wird. Obwohl die vorliegende Versuchsröhre mit ihrem großen Elektrodendurchmesser von 21 mm zu Kurzwellenrekorden wenig geeignet ist, sei angegeben, daß bei einer Gitterspannung von 1200 Volt, bei der die einzelnen Kathoden keine Schwingungen mehr gaben, noch äußerst kräftige Wellen von 48 cm Länge erhalten wurden bei einer Leistungsaufnahme von über 40 Watt. Wie weit sich die Wellenlänge durch Verkleinerung der Elektrodendimensionen verringern läßt, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

*) Im Zusammenhang mit der Fig. 6 sei auf den Umstand hingewiesen, daß sich trotz der doppelten Elektronendichte bei der Gegensteuerung die Eigenwelle des Elektroden-systems nicht geändert hat, wie es nach der Theorie von Kohl (Zeitschr. f. Techn. Phys. 9, 472, 1928) der Fall sein müßte, wenn die Dichte des „Elektronengases“ auf die Elektrodenkapazität von Einwirkung ist (vgl. hierzu auch lc. 4, Fig. 10).

Die Schwierigkeiten in der Herstellung kleiner Röhren mit mehreren Heizfäden vermindern sich beträchtlich, wenn es gelingt, auch zwischen ebenen Elektroden Elektronenschwingungen zu erzeugen. Das ist aber, abgesehen von einem einzigen wenig durchsichtigen Fall¹²⁾, bisher noch nicht gelungen, vielmehr neigte man zu der Ansicht, daß die zylindrische und symmetrische Elektrodenform eine unerläßliche Vorbedingung für Elektronenschwingungen sei. Die weiteren Versuche mit dem Gegentaktozillator ergaben aber, daß selbst wenn nur eine der 4 Außenkathoden geheizt wurde, in welchem Fall also von Symmetrie keine Rede mehr sein kann, noch Schwingungen auftreten. Diese Beobachtung berechtigt zu der Erwartung, daß auch die Konstruktion ebener Elektronenoszillatoren zum Ziel führen wird, wobei sich durch Anordnung des Gitters in der Mitte zwischen den beiden Kathoden die für die Gegentaktröhre geforderte Symmetrie mit Sicherheit herstellen läßt. Damit sind völlig neue Aussichten gegeben, um ungedämpfte elektrische Wellen von praktisch brauchbarer Intensität herzustellen.

Zusammenfassung.

Das bekannte Gegentakprinzip von Eccles-Holborn-Mesny, das auf der Gegensteuerung zweier Röhren in einer symmetrischen Schaltung beruht, läßt sich auf den Elektronenoszillator von Barkhausen und Kurz übertragen. Zu diesem Zweck werden beiderseits einer positiven Gitterelektrode zwei Glühkathoden angeordnet, deren jede für die von der anderen emittierten und durch das Gitter hindurchfliegenden Elektronen als Bremsselektrode wirkt, wobei die gesamte Elektronenmasse im Gegentak gesteuert wird.

Versuche mit einer zylindrischen Gegentaktröhre, die sich von einer normalen Dreielektrodenröhre durch 4 weitere, in geringem Abstand von der Außenelektrode angebrachte Heizfäden unterschied, ergaben, daß auch bei alleiniger Heizung dieser Außenkathoden Schwingungen auftraten, obwohl die Potentialverteilung für die schwingenden Elektronen im Vergleich zur Innenkathode gerade umgekehrt ist. Bei gleichzeitiger Heizung beider Kathoden macht sich die Synchronisierung in einem Zusammenfallen der von beiden Kathoden einzeln erregten, verschieden langen Wellen bemerkbar.

Die Vorzüge der Gegentakordnung liegen einerseits in einer Steigerung der Schwingungsintensität, andererseits in einer Erweiterung der Schwingungsbereiche nach kurzen Wellen hin, bewirkt durch eine Vermehrung der negativen, die Elektronenpendelbewegung steuernden Raumladung zu beiden Seiten des Gitters.

Der Umstand, daß auch bei Heizung nur einer der 4 Außenkathoden, d. h. bei völlig unsymmetrischer Röhre noch Schwingungen auftreten, widerspricht der bisherigen Anschauung, daß eine symmetrische Zylinderform der Elektroden für die Barkhausen-Kurz-Schwingungen eine unerläßliche Vorbedingung sei.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir die Fortsetzung meiner Untersuchungen ermöglicht, bin ich zu großem Dank verpflichtet; ferner danke ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rau, für sein freundliches Interesse und die bereitwillige Überlassung der Mittel seines Instituts.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, November 1929.

Literatur.

- 1) H. E. Hollmann, Jahrb. d. drahtl. Tel. **33**, 27, 1929.
- 2) H. Barkhausen und K. Kurz, Phys. Zeitschr. **21**, 1, 1920.
- 3) B. v. d. Pol, Physica **5**, 1, 1925. H. E. Hollmann, El. Nachr. Techn. **6**, 377, 1929, Fig. 9 und 10.
- 4) H. E. Hollmann, Ann. d. Phys. **86**, 129, 1928 (Fig. 28 und S. 150).
- 5) H. E. Hollmann, Zeitschr. f. Techn. Phys. **10**, 424, 1929.
- 6) Vgl. auch H. E. Hollmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 10, 1928. Proc. Inst. R. E. **17**, 229, 1929.
- 7) B. Gill und H. Morrell, Phil. Mag. **44**, 161, 1922 und Phil. Mag. **49**, 369, 1925.
- 8) H. E. Hollmann, El. Nachr. Techn. **6**, 253, 1929.
- 9) H. Eccles und Jordan, Radio-Rev. **1**, 80, 1919. Electrician **83**, 299, 1919. F. Holborn, Zeitschr. f. Phys. **6**, 328, 1921. R. Mesny, L'Onde Electr. **3**, 26, 1924.
- 10) H. E. Hollmann, Zeitschr. f. phys. Unterr. **39**, 265, 1925.
- 11) H. E. Hollmann, Jahrb. d. drahtl. Tel. **34**, 140, 1929.
- 12) I. Romanoff, Phys. Zeitschr. **28**, 777, 1927.

(Eingegangen 21. November 1929.)

BESPRECHUNGEN.

A. S. Eve u. D. A. Keys, Applied Geophysics.
X. u. 253 S. Mit 92 Fig. Cambridge, University Press. 1929. Geb. 12 s 6 d.

Unter der zahlreichen neueren Literatur über geophysikalische Aufschlußmethoden nimmt das Buch insofern eine besondere Stelle ein, als die Verff. sich bemüht haben, mehr als diens in früheren Veröffentlichungen über dies Gebiet der Fall war, mit Unterstützung durch das „Bureau of Mines“ in Washington nicht nur die theoretische Seite der Methoden zu beleuchten, sondern auch Angaben aus der Praxis zu machen und — wohl zum ersten Male in diesem Umfange — Beispiele auf Grund von Felderfahrungen in größerer Zahl zu bringen, um den Interessenten die Möglichkeiten zu geben, den Wert der verschiedenen Methoden gegeneinander abzuwägen. Daß ihnen letzteres nicht ganz gelungen ist, liegt einmal an der von den Verff. selbst beklagten Tatsache, daß über die Ergebnisse der seismischen Methoden wenig bekannt ist, andererseits an einer Bevorzugung der elektrischen Methoden, über welche die Verff. offenbar selbst weitgehende Studien getrieben haben. Im einzelnen werden behandelt (immer mit knappen aber charakteristischen Angaben über Theorie und Praxis) die magnetischen (36 S.), elektrischen und elektromagnetischen (95 S.), Schwere- (33 S.), seismischen (26 S.) und andere Methoden (29 S.; radioaktive, thermische, elektrische Wellen u. a.). Das Buch enthält Angaben über eine Reihe von praktischen Erfahrungen aus Amerika, die seither in Europa im allgemeinen nicht bekannt waren; anderseits sind hier z. B. weitergehende praktische Erfahrungen mit der seismischen Methode veröffentlicht worden. Die Abbildungen und schematischen Darstellungen sind im allgemeinen sehr gut. Das Buch kann zur Einführung in die geophysikalischen Aufschlußmethoden empfohlen werden, zumal das Englisch der Verff. sehr leicht lesbar ist.

Gutenberg.

Franz Raaz, Sphärische Trigonometrie. Eine systematische Darstellung für den praktischen Gebrauch, zugleich eine kritische Studie über Auflösung sphärischer Dreiecke mit einem Anhang: Anwendungen in der Kristallberechnung. 67 S., 11 Fig. Verlag Th. Steinkopff, Dresden 1928. Preis RM 6.—.

Dieses Werkchen ist vor allem ein Lehrbuch und Hilfsbuch für den praktischen Gebrauch der sphärischen Trigonometrie. Wie im Vorwort vom Verf. angedeutet, will es auch allen denen, an die Hand gehen, die nicht von der Realschule herkommen, aber die sphärische Trigonometrie als Hilfswissenschaft brauchen. Wir vermissen unter den vom Verf. aufgezählten Interessenten vor allem die Strukturforchung mittels Röntgenuntersuchung Treibenden, für die die vorliegende Darstellung äußerst willkommen sein dürfte; ist sie doch bereits an einschlägigen Instituten, wie wir erfahren, als Lehrbehelf eingeführt.

G. Kirsch.

P. Debye, Polare Molekeln. VIII u. 200 S. Mit 34 Abb. Leipzig, S. Hirzel 1929. RM 14.—, geb. RM 15.50.

Die Beschäftigung von Physikern und von Chemikern mit den Erscheinungen der dielektrischen Polarisation hat seit mehreren Jahren ständig zugenommen. Der Ausgangspunkt dieser Entwicklung ist Debyes bekannte Arbeit von 1912. Das vorliegende handliche Buch bringt nun die sehr erwünschte Zusammenfassung des jetzigen Standes unserer Kenntnisse. Dabei erhält der Leser zuerst eine klare Darstellung der theoretischen Grundlagen für die Molekulartheorie der dielektrischen Polarisation (Kap. I u. II). Aus dieser Darstellung folgen auch sofort die wichtigsten Methoden für die praktische Bestimmung des Dipolmomentes von Molekülen. Die wichtigsten Ergebnisse solcher Messungen werden im Zusammenhange mit den chemischen Vorstellungen über den Molekülbau in Kap. III besprochen. Es folgt ein Kapitel über Modelle der einfachsten chemischen Moleküle. Die Theorie der anomalen Dispersion von elektrischen Wellen und der elektrischen Sättigungserscheinungen wird entwickelt (Kap. V u. VI) und an Hand der vorliegenden Versuche geprüft. Die letzten vier Kapitel beschäftigen sich mit der quantentheoretischen Deutung der Erscheinungen und bilden in ihrer durchsichtigen Darstellung ein schönes Beispiel für die Anwendung der neueren Quantentheorie auf die Rotation einfacher Moleküle. — Als Abschluß des Buches erscheint ein Verzeichnis gemessener elektrischer Momente, das in besonderen Nachlieferungen ergänzt werden soll. Eine Kritik der vom experimentellen Standpunkt aus ziemlich ungleichwertigen Zahlen erfolgt nicht; sie liegt wohl auch außerhalb des Rahmens dieses Buches.

Man muß dem Verf. dieses Buches für die lichtvolle Darstellung des Gebietes sehr dankbar sein, das seiner Arbeit so viel verdankt. Das Buch erfüllt eine so zeitgemäße Aufgabe, daß — ganz abgesehen von der überragenden Autorität des Verfassers — über seinen Erfolg kein Zweifel bestehen kann.

Dem Verlag gebührt eine besondere Anerkennung für die Initiative so rasch die deutsche Ausgabe der als Amerika-Vorlesung entstandenen Schrift verwirklicht zu haben.

L. Ebert.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Jena Dr. Wilhelm Hanle zum a. o. Professor der Physik ebenda.

Ehrung: Dem ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Max Planck wurde von der Royal Society in London die Copley-Medaille verliehen. Die Professoren der Physik Dr. James Franck und Dr. Max Born an der Universität Göttingen und Sir William Bragg an der Universität London wurden zu Mitgliedern der Preußischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis § 4.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 15.20, im Ausland § 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loftzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 2

Ausgegeben am 15. Januar 1930

Nr. 796. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- 1. V. Pospíšil, Eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie. S. 65—78.
- 2. V. Pospíšil, Zur Nadelstrahlung und Brownscher Bewegung. S. 78—80.
- 3. H. A. Stuart, Über den Verlauf der elektrischen Momente in homologen Reihen. S. 80—83.
- 4. J. Kunz, Bewegung von Licht und Materie im Gravitationsfeld. S. 83—87.

Tagungsberichte. S. 88.

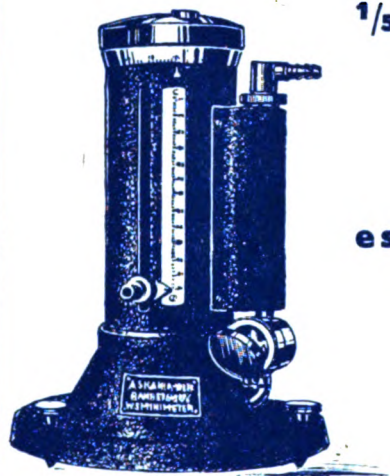
Personalien. S. 88.

Angebote. S. 88.

Gesuche. S. 88.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Diese Strecke von 100 mm



= 1 mm WS an unserem WS-Minimeter

Hundertmalige Unterteilung gestattet also

$\frac{1}{100}$ mm WS absolut genau abzulesen

noch kleinere Bruchteile dieses Wertes, wie

$\frac{1}{500}$ mm WS bequem abzuschätzen

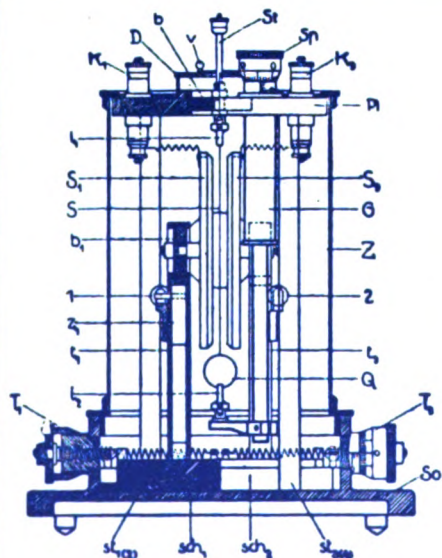
Für die Messung kleiner und allerkleinster Druckunterschiede und Geschwindigkeiten strömender Gas- und Luftmengen in Rohrleitungen und Kanälen in Betrieb und Laboratorium nicht mehr zu entbehren, denn

es gibt kein genaueres Instrument

Verlangen Sie Angebot 7710!

ASKANIA-WERKE^{AG}
BAMBERGWERK
BERLIN FRIEDENAU
 KAISERALLEE 87 / 88

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn MÜNCHEN



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
 Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 2

15. Januar 1930
Redaktionsschluß für Nr. 4 am 1. Februar 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- V. Pospíšil, Eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie. S. 65.
V. Pospíšil, Zur Nadelstrahlung und Brownscher Bewegung. S. 78.
H. A. Stuart, Über den Verlauf der elektrischen Momente in homologen Reihen. S. 80.

J. Kunz, Bewegung von Licht und Materie im Gravitationsfeld. S. 83.

Tagesereignisse. S. 88.

Personalien. S. 88.

Angebote. S. 88.

Gesuche. S. 88.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie¹⁾.

Weitere experimentelle Ergebnisse über den Einfluß des Lichtes auf die Brownsche Bewegung der Rußteilchen.

Von V. Pospíšil.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, neue experimentelle Erfahrungen über die schon früher aufgefundene Erscheinung, daß intensives Licht, wenn es absorbiert wird, die Brownsche Bewegung (B.B.) vergrößern kann, zu gewinnen. Diese Abhandlung ist eine Fortsetzung von zwei anderen Publikationen²⁾, die sich mit jener Erscheinung befassen.

1. Zur Praktik der Messungen.

a) Die Arbeitsmethode ist im wesentlichen unverändert geblieben. Ich habe die B.B. desselben Teilchens bei verschiedenen Beleuchtungsarten punktiert, die so gemessenen mittleren Verschiebungsquadrate (m. Vq.) auf dieselbe Temperatur und Viskosität mit Hilfe der Einsteinschen Grundformel reduziert und der Größe nach verglichen. Die Forderung, daß nur stets dasselbe Teilchen punktiert würde, macht die Arbeit sehr mühsam, und ich habe deshalb in einigen letzten Beobachtungsreihen, wo es nicht möglich oder nötig war, auch verschiedene Teilchen punktiert.

1) Vorgetragen auf dem V. Deutschen Physikertag in Prag (15.—21. September 1929).

2) Über die Vergrößerung der B. B. durch Licht, Ann. d. Phys. **83**, 735, 1927 und Zur Nadelstrahlung und B. B., diese Zeitschrift **31**, 78, 1930.

b) Die Beleuchtungsarten, die in verschiedenen Kombinationen benützt wurden, waren:

1. schwaches diffuses Licht — Nullbeleuchtung —, das mit Hilfe von mehrfach zusammengelegten, in den Strahlengang gestellten Papierblättern erhalten wurde; seine Intensität J_0 schwankte um den Wert von 700 erg/cm² sec;

2. intensives, mit Wasser filtrierte Licht verschiedener Lichtquellen; die Intensitäten machten 0,003 bis 3,7 watt/cm² aus;

3. intensives unfiltriertes Licht;

4. intensives, mit Nicolschem Prisma in der x- oder y-Achse polarisiertes Licht.

c) Suspensionsmittel: Wasser, wässrige Zuckerlösungen und Chloroform.

d) Substanz: Bis auf eine Beobachtungsreihe stets Kohlentelchen. Für wässrige Suspensionen wurde der Ruß auf folgende Art entfettet: er wurde gegläht, in KOH ausgelaugt, filtrierte, gewaschen, im Alkohol suspendiert, filtrierte, gewaschen und getrocknet¹⁾. Dann suspendiert er sich sehr leicht. Für Chloroform ist es besser, den rohen Ruß zu benützen.

e) Die Beobachtungsküvetten habe ich mir durch Aufkittung unter Druck der vorher mit Fluorwasserstoff durchgeätzten sehr dünnen Deckgläschen auf die Unterlagsgläser verfertigt. Als Kittmittel dienten Kanadabalsam für Wasser-

1) Nach Vergleichung der jetzigen und der früheren Resultate ist es vielleicht besser, den Ruß nicht zu entfetten, damit seine Oberfläche nicht angegriffen und seine Absorptionsfähigkeit nicht geändert würde.

und Wasserglas für Chloroformsuspensionen. Die so erhaltenen Gefäße hatten etwa 0,3 mm im Durchmesser und 0,08 mm in der Höhe, so daß die ganze Flüssigkeit gleichmäßig durchstrahlt wurde und keine Strömungen entstehen konnten. Das ist die Hauptbedingung für das Gelingen der hier beschriebenen Untersuchungen.

f) Die Vorbereitung des Präparates. Die mit sehr schwach konzentrierter, fast vollkommen reiner Suspension reich bedeckte Beobachtungsküvette wurde auf kurze Dauer unter ein Rezipient gebracht, damit die okkludierte Luft entweichen könne. Dann wurde das Deckgläschen in einer kleinen Pressevorrichtung sehr gründlich aufge kittet. Zur Kittung diente das Wachskolophonium (besser als Paraffin, welches springt) und für Chloroform bewährte sich vorzüglich das bekannte Klebemittel Syndetikon, welches in die ausgeströmte Suspension direkt gegossen wurde. Die Vorbereitung des Präparates beansprucht die größte Sorgfalt, da es sich um Messungen sehr feiner Effekte handelt. Das Präparat muß hart sein, d. h., wenn es, unter

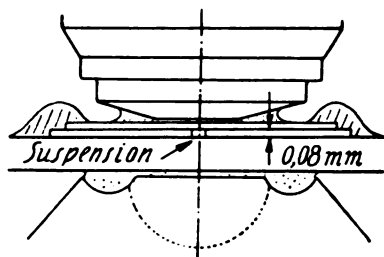


Fig. 1. Beobachtungsküvette.

Mikroskop beobachtet, mit einer Nadel ange drückt wird, so darf die Flüssigkeit keine Strömungen aufweisen. Die Fig. 1 zeigt den Querschnitt der Beobachtungsanordnung, wo die Küvette relativ zu groß gezeichnet ist.

g) Temperaturmessung. Dazu diente eine andere, ganz ähnliche Küvette, die in dem zerschnittenen mittleren Gläschen ein feines Thermoelement Cu-Konstantan enthielt. Sie wurde an Stelle der Beobachtungsküvette (mit Suspension gefüllt) in dieselben Verhältnisse (Ölimmersion) gebracht, und nach Erlangen eines stationären Zustandes wurde die Temperatur auf Zehntel Grad gemessen¹⁾.

1) Das Thermoelement wurde deshalb aus der Beobachtungsküvette ausgeschieden, da die Rinne für die Drähte sehr nachteilig war. Mit Vorteil wurde das Zeissche Schleifengalvanometer benutzt, welches sich praktisch momentan einstellt und so konnte es beim Abschirmen des Lichtes aus dem zuerst rapiden und nachher langsamen Abfall des Schleifens bestimmt werden, um wieviel das das Licht besser absorbierende Thermoelement die Temperatur höher anzeigt, als das Präparat wirklich hatte.

h) Die Teilchengröße zu kennen, war nicht unbedingt notwendig, da es sich stets nur um komparative Methode handelt. Die Kohlenteilchen sind von verschiedener Gestalt und ihr äquivalenter Durchmesser wurde auf ähnliche Weise wie früher bestimmt. Die Teilchengröße ist das unsicherste Element in den mikroskopischen Messungen.

i) Die Lichtintensität in der Suspension wurde mit der früher angegebenen Methode mittels Erwärmung von berußten Silberscheibchen gemessen. Die einfache Einrichtung dazu zeigt die Fig. 2. Trotzdem, daß die wiederholten Messungen dieselben Resultate ergaben, kann man mit Rücksicht auf die leicht bewerkstellbaren Änderungen in der mikroskopischen Beleuchtung die Genauigkeit dieser Messungen nicht allzu hoch abschätzen. Aber wie es sich aus den Resultaten ergibt, sind wir noch weit davon, wo man eine Genauigkeit von nicht zu viel Prozenten verlangen wird. — Drei verschiedenen große Silberscheibchen und Diaphragmas,

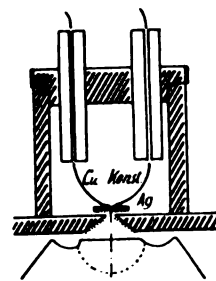


Fig. 2. Einrichtung zur Lichtintensitätsmessung.

sowie auch passende Änderungen der Empfindlichkeit des Galvanometers, erlaubten die Messung in weiten Intervallen. Die kleinste und die größte gemessene Intensität waren im Verhältnisse 1 zu 60.000.

2. Einheiten und Bezeichnungen.

Die m.Vq. sind stets in 10^{-10} cm²/sec angegeben, mit Ausnahme der Tabelle I, wo beliebige Einheiten benutzt werden.

Es bedeuten:

ζ die Viskosität,

t_0 , t_i und t_{ii} die gemessenen Temperaturen a) bei der Nullbeleuchtung, b) im intensiven, mit Wasser filtrierten Lichte, c) im intensiven unfiltrierten Lichte,

$\bar{A}_0^z$, $\bar{A}_i^z$ und $\bar{A}_{ii}^z$ die bei den durch die Indices angedeuteten Beleuchtungsarten gemessenen, auf gleiche Temperatur und Viskosität noch nicht reduzierten m.Vq.,

Tabelle I.
Schwankungsgrenzen des m. Vq., δ -Abweichung vom Mittel.

B. Reihe	n	$\sum(x_0^2 + x_i^2)$	$\sum(y_0^2 + y_i^2)$	δ_0^0	B. R.	n	$\sum(x_0^2 + x_i^2)$	$\sum(y_0^2 + y_i^2)$	δ_0^0
1	444	1024	1047	-1,3	11	454	874	951	-4,2
2	504	1445	1412	+1,1	12	514	1446	1529	-2,8
3	592	1693	1556	+4,2	14	818	2764	2747	+0,3
4	514	1363	1396	-1,2	15	370	809	831	-1,3
5	498	1112	1109	+0,1	16	294	824	836	-0,7
6	372	383	457	-8,8	17	406	1185	1162	+0,9
7	234	317	319	-0,3	18	212	439	457	-2,0
8	146	205	205	0,0	19a, b	412	1106	1172	-2,9
9	800	2233	1971	+6,2	19a, c	412	1027	1000	+1,4
10	590	1080	1069	+0,5	Σ	8586	21329	21226	+0,24

r den äquivalenten Radius der Teilchen,

$o.V.$ die benutzte optische Vergrößerung, welche einer Bildentfernung von 50 cm entsprach,

n die Zahl der in einer Reihe gemessenen Einzelverschiebungen; wo die Reihe doppelt oder dreifach war, steht $n/2$ oder $n/3$;

G die prozentuelle Vergrößerung der reduzierten m. Vq.;

$$G = 100 \left(\frac{\overline{\Delta_i^2}}{\overline{\Delta_0^2}} - 1 \right); \quad (1)$$

$\overline{\Delta_{\parallel}^2}$ und $\overline{\Delta_{\perp}^2}$ bedeuten die m. Vq. parallel bzw. senkrecht auf die Polarisationssebene des wirkenden Lichtes;

A die prozentuelle Assymetrie der m. Vq. im polarisierten Lichte,

$$A = 100 \left(\frac{\overline{\Delta_{\parallel}^2}}{\overline{\Delta_{\perp}^2}} - 1 \right). \quad (1a.)$$

3. Die Schwankungsgrenzen der m. Vq.

Da die Abweichungen zwischen $\overline{\Delta_0^2}$ und $\overline{\Delta_i^2}$ immer in derselben Richtung ausfallen, so kann man darin nicht eine Angelegenheit der Wahrscheinlichkeitsrechnung erblicken, sondern es muß eine physikalische Ursache gesucht werden. Die zahlenmäßigen Angaben über die m. Vq. sind aber mit wahrscheinlichen Schwankungsfehlern behaftet. Wie weit beeinflussen sie folgende Messungen?

Aus den Diagrammen habe ich stets die Verschiebungen längs beider Achsen abgelesen und für das m. Vq. längs einer Achse das Mittel von ihren Quadraten genommen. — Addiert man die den zwei Beleuchtungsarten zugehörenden x -Verschiebungen einer Beobachtungsreihe, und ebenso die y -Verschiebungen, so sollen diese Summen bei sehr großem n einander gleich sein.

Sie stellen aber auch ein Beobachtungsmaterial von demselben Gewichte vor, wie es uns zur Bestimmung der $\overline{\Delta_0^2}$ und $\overline{\Delta_i^2}$ zur Verfügung steht. Die relativen Abweichungen dieser Summen von ihrem Mittel können deshalb als ein Maß für die bei der Bestimmung von $\overline{\Delta_0^2}$ und $\overline{\Delta_i^2}$ zu erwartenden wahrscheinlichen Schwankungen dienen.

Für die ersten 19 Beobachtungsreihen ist es in der Tabelle I durchgeführt¹⁾.

Wenn wir jede Beobachtungsreihe als eine Einzelmessung von gleichem Gewichte betrachten, so haben wir aus $\Sigma \delta^2$ für den mittleren Schwankungsfehler der einzelnen Reihe $\pm 3,2$ Proz., für den wahrscheinlichen Fehler $\pm 2,1$ Proz. In einem ungünstigen Falle, wenn $\overline{\Delta_0^2}$ und $\overline{\Delta_i^2}$ in entgegengesetzten Richtungen ausschlagen, ist mit einem wahrscheinlichen Fehler 4,2 Proz. zu rechnen.

4. Untersuchungen über Abhängigkeit von G von der Viskosität des Mittels.

Als verschieden viskose Suspensionsflüssigkeiten benutze ich Wasser und drei wässrige Zuckerlösungen steigender Konzentration. Die Abhängigkeit ihrer Viskositäten von der Temperatur wurde gemessen und sie ist in relativem Maß in der Tabelle II enthalten.

Tabelle II.
Relative Viskosität der Zuckerlösungen.

Temper.	38 Proz.	30 Proz.	22 Proz.	Wasser
20	4,93	2,73	1,93	1
25	4,55	2,56	1,85	1
30	4,16	2,41	1,78	1

¹⁾ Über die ausgelassene Reihe 13 siehe weiter.

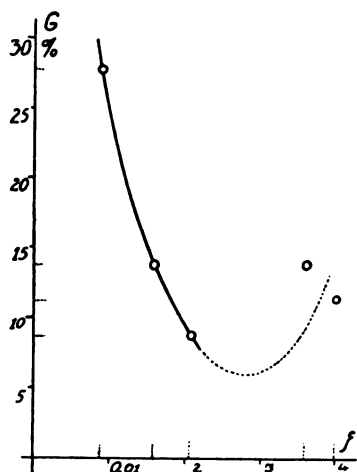
Tabelle III.

Abhängigkeit der Bewegungsvergrößerung von der Viskosität.

Lichtquelle: Proj.-Glühlampe Osram 500 Watt. $J = 3,3 \text{ watt/cm}^2$. Wasserfilter 10 cm.

Beob. Reihe	Susp. Mittel	$n/2$	$o. V.$	$2 r_\mu$	t_0	t_i	ζ_i	$\bar{A}_0^2$	$\bar{A}_i^2$	$G \text{ Proz.}$
1	38% Zucker	222	3840	0,4—0,7	25,4	28,3	0,0361	34,5	44,5	13,8
2	30% „	252	3840	0,4—0,7	25,2	28,3	0,0208	43,6	52,6	8,6
3	22% „	296	3840	0,4—0,7	23,9	27,1	0,0158	41,1	51,7	13,8
4	Wasser	257	2200	0,4—0,8	22,9	25,2	0,0090	117,9	159,4	27,4
5	38% Zucker	249	3840	0,4—0,6	23,0	25,7	0,0400	33,3	42,3	11,2

Als Lichtquelle diente eine Projektionsglühlampe Osram 500 Watt, mit der eine sehr starke Beleuchtungsintensität $3,3 \text{ watt/cm}^2$ erzielt wurde, unter (wie es sich aus späteren Untersuchungen ergab) unrichtiger Voraussetzung, daß die Vergrößerung der B.B. mit der Intensität des Lichtes wachsen wird. Es wurden im ganzen 5 Beobachtungsreihen angestellt, bei denen die Intensität womöglich auf konstanter Höhe gehalten wurde.

Fig. 3. Abhängigkeit des G von der Viskosität.

Die zahlenmäßigen Daten von ihnen enthält die Tabelle III und das Resultat ist in der Fig. 3 graphisch dargestellt.

Die Kurve, welche sich den Meßpunkten am besten anschmiegt, ist parabelähnlich. Ob sie in zähen Flüssigkeiten noch weiter ansteigt, wurde nicht mehr untersucht. Mit Rücksicht darauf, daß wir für G nur verhältnismäßig niedrige Werte erhalten haben, so daß die Resultate durch die wahrscheinlichen Schwankungen stark verzeichnet werden können, ist es sachmäßiger, den Verlauf der Kurve nur in grober Näherung abzuschätzen. Die relative Vergrößerung der B.B. ist in viskoserer Flüssigkeiten kleiner. Das bestätigen auf eine indirekte Weise auch die spä-

teren Untersuchungen in Chloroform (Tabelle XII). Wir werden also in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit von der Fluidität des Mittels ansetzen,

$$G \sim \frac{1}{\zeta}, \quad (2)$$

was dem dick gezogenen Kurventeile in Fig. 3 in erster Näherung ziemlich entspricht.

5. Untersuchungen über die Wirkungsfähigkeit verschiedener Lichtquellen.

Die Projektionsglühlampe hatte im Vergleich mit den ursprünglichen früheren Meßergebnissen eine kleinere Vergrößerung hervorgerufen, trotzdem daß sie mehr als 20mal größere Lichtintensität lieferte (hier 48, dort $2,2 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$). Es mußte eine wirksamere Lichtquelle gesucht werden. Ich untersuchte eine Bogenlampe (nur in einer kurzen Serie, weil diese Quelle sehr unkonstant und unbequem ist), eine Wolframbandlampe und die Nernstsche Stifflampe, welche sich als die geeignetste zeigte. Die Resultate sind in der Tabelle IV zusammengestellt. Dortselbst sind auch die späteren Untersuchungen mit dem Auerschen Gaslicht, mit einer Geißleröhre und der Quecksilberbogenlampe enthalten. Die Beobachtungsreihen sind nach den fallenden Intensitäten geordnet.

Auf den ersten Blick ist es auffallend, daß die 29. Reihe mit der Hg-Lampe trotz der kleinen Intensität (1000mal kleiner als bei der Reihe 11) das größte G ergeben hat. Freilich muß gesagt werden, daß einen guten Anteil an diesem Ergebnis der Umstand hat, daß sich diese Messung auf sehr kleine, im wenig viskosen Chloroform suspendierte Kohlenteilchen bezieht. Wenn man diese Reihe ausschließt, so zeigen auch die anderen, welche sich sämtlich auf die Wassersuspensionen beziehen, dasselbe Verhalten. Die Nernstsche Lampe gibt besseres Resultat als die viel stärkeren Metallglühlampen, und der Auerbrenner mit einer 40mal kleineren Intensität als

Tabelle IV.

Wirksamkeit verschiedener Lichtquellen.

Kohlenteilchen im Wasser. Wasserfilter 10 cm, R. 18 u. 29 ohne Filter. O. V. 2400.

B. R.	Lichtquelle	J watt/cm ²	$n/2$	$2 r_\mu$	t_0	t_i	$\overline{\Delta}_0^2$	$\overline{\Delta}_i^2$	G Proz.
11	Proj. lampe Osram	3,7	227	0,8—1	25,0	27,6	75,5	98,9	22,5
9	Wolframbandlampe 6 V. $\times$ 16 A.	1,4	400	0,4—1	24,5	25,1	97,0	131,0	32,8
8	El. bogenl. 5 A.		73	0,5—1	20	21	64,7	80,3	21
10	Nernstsche Lampe	0,48	295	0,6—1	24	24,6	65,7	92,4	35,4
17	Auer. Gaslicht	0,012	203	0,4—0,7	24,1	24,1	108,3	142,7	31,7
29	Hg-Bogenlampe	0,003	60	0,4	22	22	254,2	364,7	43,5
18	Geissler. Röhre m. N ₂ Füllung		106	0,4—0,7	20,3	20,3	106,8	108,8	1,8

Tabelle V.

Dämpfung der vergrößerten Bewegung durch infrarote Strahlung.

Kohlenteilchen im Wasser. Wasserfilter 10 cm, J_i ohne Filter. O. V. 2400.

B. R.	Lichtquelle	J watt/cm ²	J_i watt/cm ²	$n/2$	$2 r_\mu$	t_i	t_{ii}	$\overline{\Delta}_i^2$	$\overline{\Delta}_{ii}^2$	$\frac{\overline{\Delta}_{ii}^2}{\overline{\Delta}_i^2} 100$
12	Proj. l. Osram	0,07	0,84	257	0,5—1,0	27,5	28,7	128,8	122,5	92,3
14	Nernst. Lampe	0,49	4,4	409	0,4—0,8	24,9	27,8	152,7	139,7	85,0
14	„	0,49	4,4	170	0,5—0,8	24,9	27,8	101,0	103,7	95,4
geteilt	„	0,49	4,4	239	0,4	24,9	27,8	189,6	165,4	81

bei der Nernstschen Lampe bleibt in der Wirksamkeit nicht weit hinter dieser¹⁾.

Wenn auch diese Reihen die Bedingungen einer Methode „ceteris paribus“ nicht streng erfüllen, so lassen sich aus ihnen, so wie sie sind, doch einige Schlüsse über die Abhängigkeit der B.-Bewegungsvergrößerung von der Lichtintensität ziehen²⁾: Die Reihe 18 besagt, daß allzu kleine Intensitäten³⁾ keine Vergrößerung, die die Schwankungsgrenzen übertreffen möchte, hervorrufen können. Das ist schließlich selbstverständlich, denn wir können nicht wissen, welchen Einfluß die Nullbeleuchtung ausübt. Wir setzen nur still voraus, daß er von Null nicht weit entfernt ist.

Aus den anderen Reihen folgt, daß allzu große Lichtintensitäten für die Erscheinung nicht günstig sind. Diese zeigt vielmehr bei gewissen

Intensitäten eine Art von Sättigung und das weitere Steigern des Lichtes scheint schädlich zu sein (vgl. dazu auch die Tabelle VI).

Weiter besagt Tabelle IV: je stärkere Erwärmung $t_i - t_0$ der Flüssigkeit durch das Licht, desto kleiner ist die Bewegungsvergrößerung. Das Licht, welches mehr an höheren Frequenzen enthält, ist wirksamer. Der Auerbrenner zeigt bekanntlich im Grünen eine erhöhte selektive Emission, ebenso der Nernstsche Stift bei niedrigen Temperaturen.

6. Untersuchungen über den Einfluß von infraroter Strahlung.

a) Der Einfluß der weichen Wärmestrahlung auf die vergrößerte B.B. Diese Untersuchung wurde zuerst folgendermaßen praktiziert: Es wurde punktiert ein Rußteilchen im intensiven, mit Wasser filtrierten Lichte J der Osramprojektionslampe, so daß schon die vergrößerte B.B. erhalten wurde. Dann wurde der Wasserfilter entfernt, der Verbrauch der Glühlampe von 500 auf 114 Watt mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes erniedrigt, so daß sich ihr Licht zu niedrigeren Frequenzen verschoben hat und in diesem Lichte J_i wurde dasselbe Teilchen wie früher punktiert. Obzwar J_i siebenmal größer als J war, fiel doch $\overline{\Delta}_{ii}^2$ nach Reduktion auf gleiche Temperatur um 7,7 Proz. kleiner als $\overline{\Delta}_i^2$ aus (Tabelle V, Reihe 12).

1) Bei den Reihen 29 und 18 diente als Nullquelle eine kleine, sehr stark abgeschirmte Glühlampe. In der Reihe 29 wurden nicht dieselben Teilchen in der Null- und in der wirksamen Beleuchtung punktiert, was eine einzige Ausnahme ist, denn es ist unmöglich, die kleinen Teilchen, welche sich im Chloroform ungemein lebhaft bewegen, eine längere Zeit im Schfeld, besonders nicht bei dem Lichtwechsel zu halten.

2) Zu der geplanten exakten Untersuchung dieser Abhängigkeit bin ich wegen ausgedehnten Messungen im polarisierten Lichte, die mir wichtiger schienen, nicht gekommen.

3) Die Geisslersche Röhre war dicht an dem Abbeschen Kondensor befestigt, aber ihr Licht war so schwach, daß noch die Nullbeleuchtung zu Hilfe genommen werden mußte.

Tabelle VI.

Erregung der B. B. mit besser filtriertem Lichte.
Kohlenteilchen im Wasser. — Proj. I. Osram.-Wasserfilter 40 cm.
 $J = 1,7 \text{ watt/cm}^2$. O. V. 2400.

B. R.	$n/2$	$2 r_\mu$	t_0	t_i	$\bar{\Delta}_0^2$	$\bar{\Delta}_i^2$	G Proz.
15	185	0,7—0,8	24,8	26,6	88,7	103,7	11,8
16	147	0,5—0,6	24,8	26,6	102,5	142,5	32,8

Die nächsten, ähnlichen Untersuchungen (Reihe 13) mit derselben, stets voll gespeisten Glühlampe mußten bald aufgegeben werden, denn nach der Entfernung des Wasserfilters stieg die Temperatur der Suspension auf einmal mehr als um 40 Grad, so daß die Messung illusorisch war.

Dasselbe konnte aber mit der stets voll gespeisten Nernstschen Lampe durchgeführt werden (Tabelle V, Reihe 14). Nach der Entfernung des Wasserfilters verneunfachte sich der Lichtenergiestrom, das optische Licht wurde damit auch verstärkt, aber das m. Vq. nahm um 15 Proz. ab. Die vergrößerte B.B. erleidet durch die infrarote Strahlung eine Dämpfung. Wenn diese Reihe nach der Teilchengröße sortiert wird, so zeigen die kleineren Teilchen eine stärkere Dämpfung als die größeren. Das stimmt damit überein, daß die kleineren Teilchen größeres G zeigen (s. Abschn. 9).

Dieses unerwartete Ergebnis erinnert stark auf ähnliches Verhalten der Phosphoreszenz. Ebenso wie diese durch die Einwirkung von weichen Wärmestrahlen ausgelöscht wird, so geht auch die vergrößerte B.B. zurück. Die Lichtvergrößerung der B.B. ist eine Art von Lumineszenz auf dem Gebiete der Wärmebewegung. Wir werden deshalb im folgenden statt vergrößerte B.B. auch die passendere Bezeichnung erregte Wärmebewegung benutzen.

b) Erregung der B.B. mit besser filtriertem Lichte. Das vorige Ergebnis legt die Vermutung nahe, ob nicht die in einigen Reihen trotz der großen Intensität zu kleine Erregung

dadurch verursacht ist, daß das Licht zu wenig filtriert wurde. Ich benutzte nochmals die starke Osramlampe, und die Wasserschicht wurde auf 40 cm erhöht. Wie die Tabelle VI zeigt, war die Vergrößerung nicht besonders. Auch die kleineren Teilchen wurden weniger erregt, als es die Nernstsche Lampe mit schlechterer Filtrierung erzielte.

c) Eine Reihe mit dreifacher Punktierung derselben Teilchen. Um die Frage, wie sich die gedämpfte Bewegung zu der erregten und zu der Nullbewegung verhält, zu beantworten, habe ich die Bewegung a) im diffusen, b) im intensiven, mit 18,5 cm Wasserschicht filtrierten, und c) im unfiltrierten Lichte der Nernstschen Lampe punktiert. Wie die Tabelle VII zeigt, erlischt die Erregung unter der Einwirkung der weichen Wärmestrahlen fast vollständig.

Als Illustration zu dieser Beobachtungsreihe werden in der Fig. 4 die Verschiebungsdiagramme von einigen Teilchen wiedergegeben. Man sieht aus ihnen, wie unauffällig die hier besprochenen Effekte sind. Sie können bei bloß qualitativer Betrachtung der B.B. nicht bemerkt werden und treten erst nach der endlichen Summation der Verschiebungsquadrate zutage.

Es fragt sich noch, ob die Dämpfung der erregten Bewegung durch die zu große Intensität des unfiltrierten Lichtes, ohne Rücksicht auf seine Frequenz, oder aber ob es durch seine Weicheit verursacht ist. Nach der Tabelle VI und VII ist das letztere der Fall, denn in der Reihe 19 bei der Intensität des unfiltrierten Lichtes von $0,93 \text{ watt/cm}^2$ wurde die Erregung schon gedämpft, dagegen in der Reihe 16 bei einer größeren

Tabelle VII.

Dreifache Punktierung derselben Kohlenteilchen im Wasser.
Beob. Reihe 19. Nernstsche Lampe, $n/3 = 206$, O. V. 2400. $2r = 0,4 - 0,6\mu$.

Beleuchtungsart	Intensität	$t_{0,i,ii}$	$\bar{\Delta}_{0,i,ii}^2$	Verhältnis der m. Vq.
Diffuses Nulllicht	$700 \text{ erg/cm}^2 \text{ sec}$	21,9	102,8	100
Wirksames Licht 18,5 cm Wasserfilter	$0,11 \text{ watt/cm}^2$	22,1	137,2	132,8
Wirksames Licht ohne Wasserfilter	$0,93 \text{ watt/cm}^2$	23,7	110,7	102,6

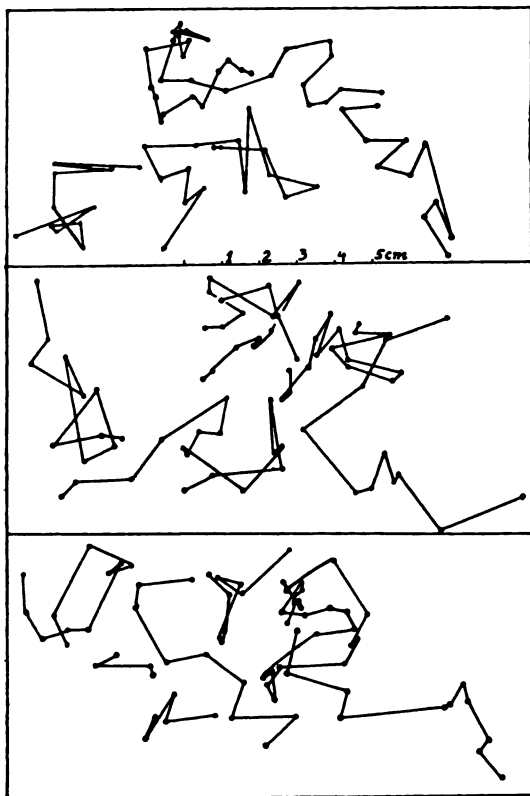


Fig. 4. Verschiebungsdiagramme von 4 Teilchen (Protokoll Nr. 287, 299, 302, 306) aus der Beob. Reihe 19, Tab. VII. Zeitintervalle zu 10 Sekunden. Oben ihre Nullbewegung, in der Mitte ihre erregte Bewegung, unten die gedämpfte Bewegung. $O. V. = 2400, \pi/3 = 65, \Delta_o^2 : \Delta_i^2 : \Delta_{ii}^2 = 100 : 131 : 97$.

Intensität des filtrierte Lichtes von $1,7 \text{ watt/cm}^2$ dauerte die Erregung noch an.

Eine praktische Bemerkung. Die Erregung der B.B. kinematographisch direkt zu messen, wird wahrscheinlich der Lichtschwäche der Nullbeleuchtung wegen nicht gelingen. Es wird aber auf indirekte Weise mit Benützung des mit Wasser filtrierte und unfiltrierte Lichtes möglich sein.

7. Die Symmetrie in der Erregung.

Es ist kein Zweifel darüber, daß die natürliche Brownsche Wärmebewegung für alle Richtungen dieselbe Wahrscheinlichkeit besitzt. Sie ist im Raume kugelsymmetrisch, im Sehfeld kreissymmetrisch. Dies soll bedeuten: Wenn man eine gegebene Anzahl von Verschiebungen auf beliebig gedrehte Achsen projiziert, so sind die m.Vq. längs jeder Achse bis auf zufällige Schwankungen einander gleich.

Für das Weitere ist es nötig zu prüfen, ob auch die durch natürliches Licht erregte Be-

wegung kreissymmetrisch ist. Aus den bis jetzt angegebenen, nach beiden Achsen gemittelten Δ_i^2 ist es nicht ersichtlich. Es sind deshalb in der Fig. 5 aus den bis jetzt besprochenen Beobachtungsreihen die erregten mittleren x - und y -Verschiebungsquadrate im relativen Maße auf die Achsen aufgetragen und durch punktierte Viertel-

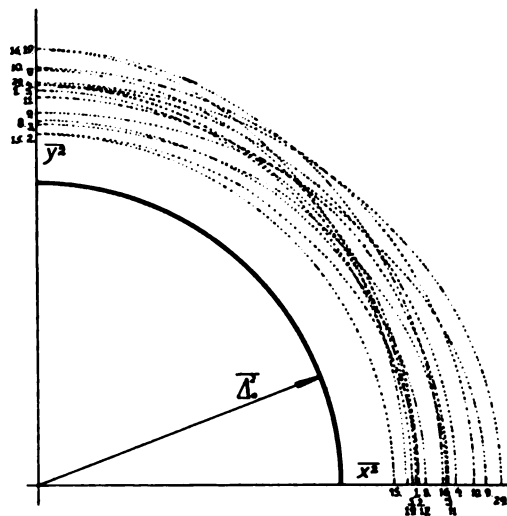


Fig. 5. Symmetrie in der Erregung.

ellipsen verbunden¹⁾. Der dick ausgezogene Viertelkreis stellt die gemittelte Nullbewegung vor²⁾.

Das Bild zeigt anschaulich, daß im Mittel keine der Achsen bevorzugt wird. Die durch natürliches Licht erregte Bewegung ist kreissymmetrisch. Ob sie auch kugelsymmetrisch ist, das kann aus den vorliegenden Messungen nicht erschlossen werden, weil durch das Einstellen des Mikroskopes die z -Verschiebungen aus der Beobachtung ausgeschieden wurden.

Das Ergebnis der zuletzt besprochenen Beobachtungsreihe 19 läßt sich also schematisch durch drei konzentrische Kreise darstellen, Fig. 6, deren Halbmesser den m.V. quadraten der Null-,

1) Die Reihe 18, wo keine Erregung stattfand, und 12 und 14, wo die Nullbewegung nicht punktiert wurde, sind ausgelassen.

Die relativen erregten m.Vq. beziehen sich auf gemittelte Nullbewegung. Auf gleiche Temperatur, da es unnötig ist, sind sie nicht reduziert.

Die Ellipsen geben für die m.Vq. in beliebiger Richtung nur die wahrscheinlichen Werte an. Ihre wirklichen Beträge müßten aus den Diagrammen neu berechnet werden, was aber eine enorme Arbeit wäre.

2) Die in der Fig. nicht gezeichneten Abweichungen der m.Vq. der Nullbewegung von dem nach beiden Achsen gemittelten m.Vq. betragen für die Achse x in Prozenten: 0, -2, -6, +3, -4, +1, -2, -12, -4, +3, +8, +4, +5.

Tabelle VIII.

Asymmetrische Erregung im lin. polaris. Lichte.
Kohlenteilchen im Wasser, Nernstsche Lampe, Wasserfilter 18,5 cm, $J = 0,2 \text{ watt/cm}^2$.

B. R.	$n/2 \ n/3$	$2 \ r_\mu$	t_0	t_i	$\bar{A}_0^2$	$\bar{A}^2 \perp$	$\bar{A}^2 \parallel$	$\bar{A}_0^2 : \bar{A}^2 \perp : \bar{A}^2 \parallel$
20	217	0,4—0,9	—	22	—	123,4	133,3	— : 100 : 109,6
21	204	0,4—0,8	22,6	22,8	118,4	128,8	160,3	100 : 108,1 : 134,6
22	539	0,4—1,0	20,7	20,9	97,3	107,4	132,3	100 : 109,8 : 134,9
23	274	0,4—1,0	—	19,5	—	106,5	110,3	— : 100 : 103,6

der erregten und der gedämpften Bewegung relativ gleich sind.

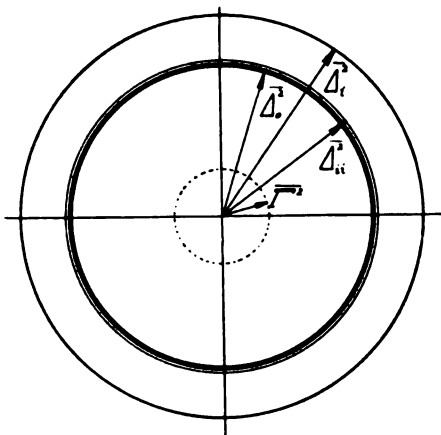


Fig. 6. Schematische Darstellung der Erregung und Dämpfung der B.B.

8. Untersuchungen im linear polarisierten Lichte.

Nach dem Mißerfolge eine quantitative Erklärung der behandelten Erscheinung in dem Quantenstrahlungsdrucke zu finden, habe ich eine andere Arbeitshypothese, welche in einem folgenden Artikel erläutert wird, versucht. Dieselbe erlaubte zu vermuten, daß sich hier wahrscheinlich der Polarisationszustand des Lichtes äußern kann¹⁾.

1) Zur Prüfung derselben habe ich schon vor einem Jahre Experimente auf einem anderen Gebiete versucht, welche aber (der zu groben Einrichtung wegen, wie ich glaube) ohne geringsten Erfolg geblieben sind.

In der Brownschen Bewegung aber haben wir eine unübertrefflich feine physikalische Vorrichtung, auf einem masselosen, vollkommen elastischen Faden schwebend aufgehängte Massenteilchen nämlich, von der Größenordnung 10^{-13} Gramm, von denen also erst 10000 Millionen Stück ein Milligramm ausmachen, so daß hier mehr Hoffnung auf Erfolg sein kann.

Um offen zu sein, ich habe erwartet, daß, ebenso wie die Emission der Photoelektronen unter bekannten Bedingungen in der Richtung des elektrischen Lichtvektors ein ausgeprägtes Maximum aufweist, auch die erregte Wärmebewegung senkrecht zur Lichtebene vielleicht größer als in der Ebene ausfallen wird.

a) Untersuchungen an Rußteilchen im Wasser. Das Licht der Nernstschen Lampe wurde mit 18,5 cm Wasserschicht filtriert. Das dicht unter dem Abbeschen Kondensor eingebaute Nicolsche Prisma war so gedreht, damit seine längere Querschnittsdiagonale (Lichtebene) zu den x - oder y -Linien des Millimeterzeichens parallel wäre. Jedes Teilchen wurde in beiden Grundlagen des Nicols punktiert.

Die oberflächliche Beobachtung der erregten B.B. gibt nicht das geringste Anzeichen irgendwelcher Asymmetrie in der Bewegung. Nur einige Diagramme erlauben eine vage Vermutung derselben. Erst die endlichen Summen der Verschiebungsquadrate, die der zur Lichtebene parallelen $[\Sigma(x_1^2 + y_2^2)]$ oder senkrechten Achse $[\Sigma(x_2^2 + y_1^2)]$ gehören, weisen eine systematisch wiederkehrende Ungleichheit auf. Die ersten Resultate enthält die Tabelle VIII.

In der ersten Reihe (20) wurde nur die erregte Bewegung punktiert. Das m.Vq. in der Lichtebene $\bar{A}^2 \parallel$ fiel um 9,6 Proz. größer als $\bar{A}^2 \perp$. Diese kleine Asymmetrie wurde einer größeren Schwankung zugeschrieben, um so lieber, da sie in der zur erwarteten entgegengesetzten Richtung erfolgte. Aber die folgende (21) dreifache Beobachtungsreihe auf kleineren Partikeln, in der auch die Nullbewegung punktiert war, erwies eine doppelt so große Asymmetrie in demselben Sinne. Die dritte, sehr umfangreiche Reihe (dreimal 539 Einzelverschiebungen) gab mit der vorangehenden identisches Resultat. Daraus kann geschlossen sein, daß die Erregung in der Polarisationssebene des Lichtes erfolgt. Aber schon die nächste Reihe (23) gab eine Asymmetrie, welche in den Schwingungsgrenzen liegt, so daß die Beweiskraft der vorigen Versuchsergebnisse geschwächt wird.

b) Untersuchungen im Chloroform und im Wasser. Um stärkere Erregung und somit auch größere Asymmetrie im polarisierten Lichte zu erzielen, benutzte ich in einigen weiteren Beobachtungsreihen auf Grund der Erfahrungen vom Abschnitt 4 als Suspensionsflüssigkeit das Chloroform, welches gegen das Wasser zwei Vorteile bietet: fast zweimal so kleine Viskosität und

Tabelle IX.
Asymmetrische Erregung im lin. pol. Lichte.
Nernstsche Lampe, $J = 0,2 \text{ watt/cm}^2$.

B. R.	Suspensionsflüssigkeit	n	$2r_\mu$	t_i	$\Delta^2 \perp$	$\Delta^2 \parallel$	$A\%$
25	Chloroform	602	0,4—0,8	21,7	203,5	288,5	41,8
26	Wasser	302	0,4—0,8	22,4	124,7	141,2	13,2
27	Chloroform	414	0,4—0,7	22,6	186,9	227,4	21,7

höheres spezifisches Gewicht, so daß die Rußteilchen besser schwebend erhalten bleiben.

Eine vorläufige Probereihe im natürlichen Lichte ergab nur eine 27,4proz. Erregung¹⁾, denn es konnten der zu lebhaften Bewegung wegen nur die größeren Partikel punktiert werden.

Die folgenden Punktierungen habe ich mir dadurch wesentlich erleichtert, daß jedes Teilchen nicht in beiden Grundstellungen des Nicols, sondern nur in einer von ihnen punktiert wurde. Es ist klar, daß die Beweiskraft der Resultate dadurch nicht geschwächt wird, denn wir haben für die Vergleichen der m.Vq. in der Lichte ebene und senkrecht auf sie stets ein Beobachtungsmaterial von demselben Gewichte.

Das Ergebnis von weiteren drei Beobachtungsreihen bringt die Tabelle IX. Die erste von ihnen erfüllte die in das Chloroform gelegten Hoffnungen. Wie die großen Absolutwerte der Verschiebungen zeigen, konnten in der bequemen

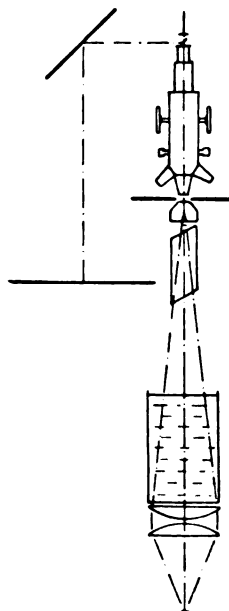


Fig. 7. Vertikale Beleuchtung.

1) Daten zur B. R. 24: Kohlentelchen im Chloroform, Nernstsche Lampe, Wasserfilter 18,5 cm, $n = 2 \times 286$, $\Delta_o^2 = 148,3$, $\Delta_i^2 = 176,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $2r = 0,5 - 1,2 \mu$, $J = 0,2 \text{ watt/cm}^2$.

Beleuchtung die Punktierungen der kleineren Teilchen mehr vertreten sein, und die relative Asymmetrie erreichte sogar 41,8 Proz. Dagegen zeigte die letzte Reihe (27), wo größere Teilchen mehr punktiert wurden, eine kleinere Asymmetrie von 21,7 Proz. Die mittlere Reihe (26), welche sich wieder auf Wassersuspension bezieht, verfolgte das Ziel, zu prüfen, ob der gläserne Beleuchtungsspiegel durch seine teilweise Polarisationswirkung die Messungen nicht schädlich beeinflusst. Der Spiegel wurde entfernt und die Beleuchtung erfolgte direkt in vertikaler Richtung mit 15 cm Wasserschicht, wie es die Fig. 7 veranschaulicht¹⁾. Die Asymmetrie fiel in gleichem Sinne aus, sie ist aber nicht größer geworden. Ich benutzte deshalb in weiteren Beobachtungsreihen (27—32) wieder die horizontale Beleuchtungsart.

c) Eine Vergleichungsreihe mit Mastix und Rußteilchen. Alle bisherigen sieben Beobachtungsreihen im polarisierten Lichte zeigten eine Asymmetrie im gleichen Sinne, so daß man mit ziemlicher Sicherheit schließen kann, daß die Erregung in der Lichte ebene erfolgt. Weil aber der Betrag der Asymmetrie stark variierte, und weil es sich hier um eine evident wichtige physikalische Erscheinung handelt, so ist die gegebene Sicherheit noch nicht voll genügend.

An erster Stelle muß geprüft werden, ob die Asymmetrie wirklich nur von dem Polarisationszustand des Lichtes herrührt, d. h. ob sie eine Folge einer vielleicht unvollkommenen Zentrierung des Lichtes, welche bei dem Drehen des Nicols stets im gleichen Sinne wiederkehrte, nicht sein könne. Dagegen spricht zwar der Umstand, daß die Apparatur zwischen einzelnen Beobachtungsreihen öfters umgebaut wurde, aber um eine direkte Prüfung zu haben, wurde eine vergleichende Meßreihe mit Mastixteilchen im Wasser und Kohlentelchen im Chloroform angestellt.

Es wurden abwechselnd Mastixteilchen und Rußteilchen bei jeder Grundstellung des Prisma

1) Das Mikroskop in horizontale Richtung zu bringen wäre nicht gut gewesen, denn so würde in die Diagramme auch die Fallkomponente eingezeichnet worden.

Tabelle X.

Vergleichungsreihe auf Mastix- und Kohleteilchen.

B. R. 28, Nernstsche Lampe, Wasserfilter 18,5 cm, $J = 0,2 \text{ watt/cm}^2$.

Suspension	n	$2 r_\mu$	t_i	$\Delta^2 \perp$	$\Delta^2 \parallel$	$\Delta^2 \perp : \Delta^2 \parallel$
Mastix im Wasser	345		23	95,7	92,3	100 : 96,5
Rußteilchen im Chloroform	489	0,4—0,7	23	209,8	261,1	100 : 124,4

so punktiert, daß in der Apparaturanordnung bis auf den Austausch der Präparate nicht das kleinste geändert wurde. Da der das Licht nicht absorbierende Mastix keiner Erregung unterliegt¹⁾, kann er keine Asymmetrie aufweisen. Das Ergebnis ist in der Tabelle X enthalten.

Die Mastixteilchen zeigten unter den m.Vq. nur eine mäßige Schwankung von 3,5 Proz., die Rußteilchen dagegen ergeben in der Lichtebeine eine größere Erregung.

d) Untersuchungen im Lichte der Quecksilberbogenlampe. Die Resultate von einigen Beobachtungsreihen, welche die Tabelle IV enthält, versprochen, daß das „kalte“ Licht der Hg-Lampe besonders große Erregung und Asymmetrie hervorrufen wird. Das Ergebnis einer vorläufigen Probeihe im natürlichen Lichte dieser Quelle wurde bereits in der Tabelle IV angegeben. Im polarisierten Lichte wurde wieder eine Asymmetrie von 34,3 Proz. zugunsten der Lichtebeine, wie es die Tabelle XI zeigt, konstatiert²⁾.

Tabelle XI.

Asymm. Erregung durch polarisiertes Licht der Hg-Lampe.

Kohleteilchen im Chloroform, Wasserfilter 18,5 cm, $J = 0,003 \text{ watt/cm}^2$.

B. R.	n	$2 r_\mu$	t_i	$\Delta^2 \perp$	$\Delta^2 \parallel$	$A \text{ Proz.}$
31	307	0,4	21	179,7	230,5	34,3

e) Bestimmung der Polarisationsbeine des Lichtes aus der Asymmetrie der Verschiebungen der erregten Bewegung.

1) S. 742 der ersten Publikation.

2) Die nächste Beobachtungsreihe 32, welche unter denselben Bedingungen wie die 31. punktiert wurde, war evident defekt. Die m. Vq. fielen mehr als zweimal größer als die der Reihe 31 aus ($\Delta^2 \perp = 472$ und $\Delta^2 \parallel = 503 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$). Das Präparat war entweder nicht genug hart oder durch einen anderen Defekt unbrauchbar gemacht, denn auch die größeren, auf dem Boden der Küvette sedimentierten Teilchen wurden nach Beendigung der Punktierungen auf einer anderen Stelle der Küvette, als sie zu Anfang waren, gefunden, was nur von vorhandenen Flüssigkeitsströmen verschuldet werden konnte. Deshalb kann der einzigen 6 proz. Asymmetrie, die im umgekehrten Sinne ausfiel, keine Bedeutung zukommen.

Die beste Methode zu den besprochenen Messungen wäre das Kinematographieren der im polarisierten Lichte erregten Wärmebewegung. Weil aber eine solche Einrichtung mir nicht zur Verfügung stand, habe ich, um die absolute Objektivität in den Punktierungen zu sichern, die Methode im gewissen Sinne umgekehrt. Ich ließ mir das Nicolsche Prisma so aufstellen und drehen, damit die Lichtebeine in zwei zueinander senkrechte Grundrichtungen fielen, welche mir aber bis zur Beendigung der Punktierungen unbekannt waren. Für die freundliche Aushilfe in dieser Richtung bin ich meinen Kollegen O. Blazek und K. Burian zu Dank verbunden. Aus dem größeren m.Vq. wurde dann die Polarisationsbeine des Lichtes bestimmt. Es gelang in allen Fällen richtig: Das größere m.Vq. fiel stets in die Richtung der längeren Diagonale des Nicols.

Auf diese Weise wurden die letzten fünf Beobachtungsreihen, denen ich die entscheidende Bedeutung zuschreibe und von welchen die Tabelle XII berichtet, durchgeführt. Aus den vorigen Reihen wurde die 23. und 27. auf diese Art praktiziert.

Die Reihe 35 wurde gegenüber den anderen mit einer kleinen Änderung punktiert. Das Prisma war so gestellt, daß seine längere Diagonale entweder den ersten und dritten oder den zweiten und vierten Quadrant halbierte. Die x - und y -Verschiebungsquadrate blieben in diesem Falle bis auf 3proz. Schwankung konstant. Als aber die Diagramme um 45 Grad gedreht umkopiert wurden, so zeigte sich wieder $\Delta^2 \parallel$ um 14,3 Proz. größer als $\Delta^2 \perp$.

Es kann noch die Frage interessieren, wie viel Verschiebungen nötig sind, um die Lichtebeine richtig zu bestimmen. Es erübrigt sich, das gewaltige Zahlenmaterial hier ausführlich zu reproduzieren. Es wird folgendes genügen: Die Verschiebungen, über welche die Tab. XII ausspricht, wurden in 38 Gruppen zu je rund 50 Einzelverschiebungen berechnet. Aus den Größenverhältnissen der Summen der Verschiebungsquadrate in jeder Gruppe wurde die Lichtebeine in 33 Fällen richtig, in 5 Fällen unrichtig bestimmt. Wenn man diese Gruppen in der Reihenfolge in 19 Hunderter zusammenschiebt, dann bestimmt

Tabelle XII.

Bestimmung der Lichtebene aus dem Verhältn. der Verschiebungen der erregten Kohlenteilchen.
Nernstsche Lampe, vertikale Beleuchtung, Wasserfilter 15 cm, $J = 0,05$ watt/cm².

B. R.	n und Mittel	$2r_{\mu}$	t_i	Unbekannte Nicolstellung	Σx^2	Σy^2	Achse d. größ. Verschiebg.	Polarisations-ebene in	$\overline{\Delta^2}_{\perp}$	$\overline{\Delta^2}_{\parallel}$	A Proz.
					in beliebig. Einheit.				in 10^{-10} cm ² /sec		
33	426 Wasser	0,4—0,5	20,5	A_1	105,3	84,6	x	x	187,9	224,9	19,4
34	440 Wasser	0,4—0,8	21	B_1	99,8	115,4	y	y	169,8	216,6	27,6
				A_2	183,3	140,3	x	x			
36	242 Chloroform	0,4—0,5	22,7	B_2	318,2	362,7	y	y	219,0	301,7	37,8
				A_3	147,8	106,8	x	x			
37	317 Chloroform	0,4—0,7	22,9	B_3	152,8	203,9	y	y	265,7	366,1	37,8
				A_4	129,1	187,1	y	y			
				B_4	803,1	650,6	x	x			
35	469 Wasser	0,4—0,7	21,2	Pol.- Eb. halbiert 1. u. 3. od. 2. u. 4. Quadrant	197,6	203,7	Kopiert in 45° Umdrehung ergibt:		174,6	199,5	14,3

nur ein Hunderter die Lichtebene unrichtig, die 18 übrigen richtig. Die unrichtigen Fälle beziehen

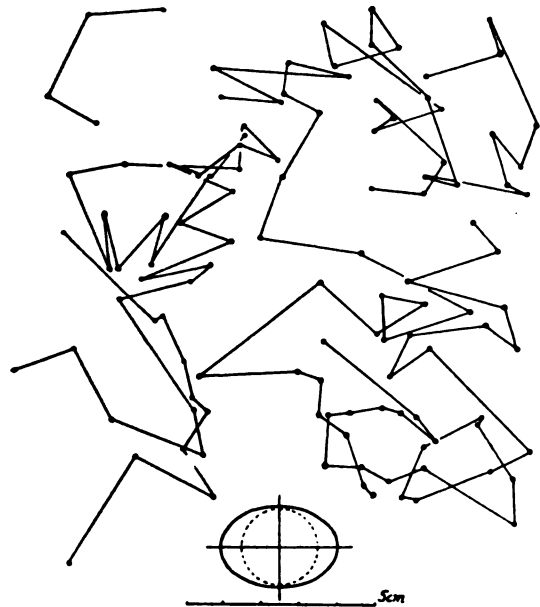


Fig. 8. In der x -Achse erregte Bewegung. Blatt Prot. Nr. 523 aus der B. R. 36. Enthält 110 Verschiebungen eines Kohlenteilchens mit $0,5 \mu$ Durchmesser im Chloroform. Ergibt für das Verhältnis der Vq. $\Delta x^2 : \Delta y^2 = 152 : 100$. Die Zeit zu 10 Sekunden. O. V. 2400.

sich alle auf Wassersuspension. Im Chloroform bestimmt jeder Fünzfziger die Ebene richtig.
Als Illustration wird in der Fig. 8 die in der

x -Achse erregte, in der Fig. 9 die in der y -Achse vergrößerte Bewegung reproduziert.
Die in dem linear polarisierten Lichte aufge-

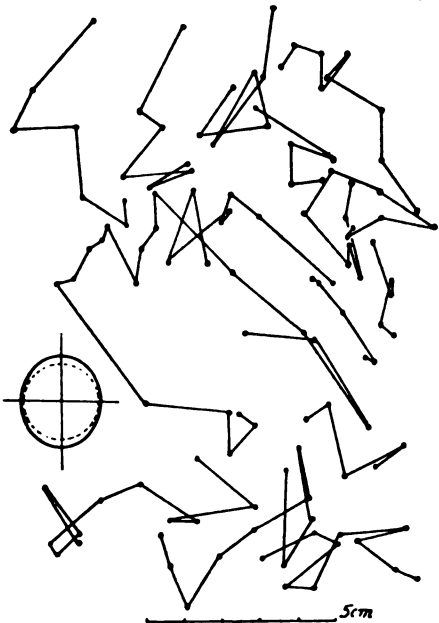


Fig. 9. In der y -Achse erregte Bewegung. Blatt Prot. Nr. 507 aus der B. R. 33. Enthält 107 Verschiebungen von einigen Rußteilchen im Wasser. Durchmesser $0,5 \mu$. Verhältnis der Vq. $100 : 122$. Die Zeit zu o. V. 2400. 10 Sekunden.

fundene Asymmetrie der erregten Wärmebewegung wird schematisch in der Fig. 10 dargestellt. Der Halbmesser des Kreises stellt das

m.Vq. der Nullbewegung vor, die großen Halbachsen der ellipsenartigen Kurven das m.Vq. in der Lichtebeane, die kurzen die m.Vq. senkrecht zur Ebene.

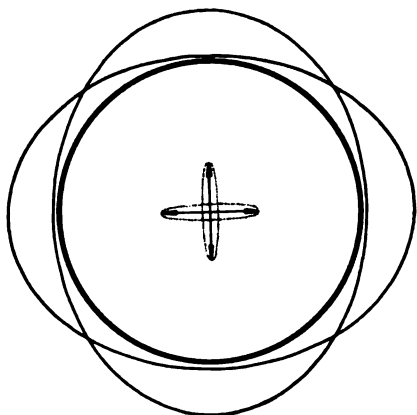


Fig. 10. Schematische Darstellung der Asymmetrie der erregten Wärmebewegung im polarisierten Lichte in zwei zueinander senkrechten Nicolstellungen.

9. Abhängigkeit der Erregung von der Teilchengröße.

Die vorangehenden Messungen beziehen sich auf Rußpartikel verschiedener Größe, vorwiegend der mit Durchmesser von $0,4$ bis $0,8 \mu$. Die ungleichmäßige Vertretung der einzelnen Größen in jeder Reihe verursachte wahrscheinlich die stärkere Fluktuation der Ergebnisse auch bei solchen Reihen, welche sonst unter sehr ähnlichen Bedingungen angestellt wurden. Das so erhaltene reiche statistische Material habe ich noch einmal nach der Teilchengröße sortiert und die durchschnittliche relative Vergrößerung oder Asymmetrie, die jeder Teilchengröße zukommt, berechnet.

a) Erregung im natürlichen Lichte.

Die endliche Übersicht darüber enthält die Tabelle XIII und die Fig. 11. Sie besagen, daß

Tabelle XIII.

Abhängigkeit der Erregung von der Teilchengröße.

$2 r_{\mu}$	$n/2$	G Proz.
1	679	19,4
0,9—0,8	605	19,7
0,7	276	24,2
0,6	802	30,3
0,5	730	39,3
0,4	454	27,6

die erregende Wirkung der optischen Lichtoktave besonders auf den Partikeln mit $0,4$ bis $0,6 \mu$

Durchmesser mit dem Maximum bei $0,5 \mu$ stattfindet. Die größeren Partikel werden weniger erregt.

Nach der Erfahrung, die ich gemacht habe, kann ich sagen, daß die kompakten größeren Teilchen überhaupt nicht erregt werden. Nur wenn sie eine besonders unregelmäßige Form

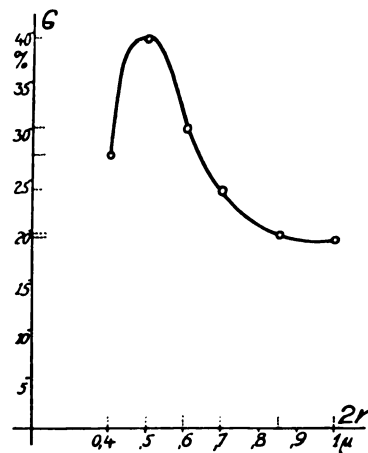


Fig. 11. Zur Tabelle XIII.

besitzen, oder wenn sie aus kleineren koagulierten Teilchen bestehen, dann zeigen auch sie beträchtliche Bewegungsvergrößerung.

Die Frage, wie sich die noch größeren Partikel benehmen, habe ich speziell in zwei Beobachtungsreihen untersucht. Die eine (Nr. 6, $n/2 = 186$) betraf die Rußteilchen mit dem Durchmesser $1-1,3 \mu$, welche in der 38proz. Zuckerlösung suspendiert und mit der Osramlampe beleuchtet wurden, die andere Reihe (Nr. 30, $n/2 = 146$) betraf die Teilchen von Durchmesser $0,8-1 \mu$ im Chloroform, und als wirksame Lichtquelle diente die Hg-Lampe. In beiden Fällen wurde das m. Vq. in der vollen Beleuchtung um 14 Proz. kleiner als bei der Nullbeleuchtung gefunden. Diese Sache ist noch weiterer experimentellen Untersuchungen bedürftig, bevor sichere Schlüsse daraus gezogen werden können.

Diese Erfahrungen können auf folgende Weise ausgedrückt werden: Die größte Erregung erfolgt bei solchen Partikeln, welche in ihren Dimensionen mit der Wellenlänge des erregenden Lichtes vergleichbar sind.

b) Abhängigkeit der Asymmetrie von der Teilchengröße. Die Übersicht, für Wasser- und Chloroformsuspensionen geteilt, bringt die Tabelle XIV und die Fig. 12. Die größte Asymmetrie weisen wieder die Teilchen von $0,4-0,5 \mu$ Durchmesser auf. Bei dem Durchmesser rund $0,7 \mu$ ist sie sehr klein und dann steigt sie wieder. Sie scheint eine periodische Funktion der Teilchengröße zu sein. Die stärkere Asymmetrie

im Chloroform beweist im Einklang mit der Erfahrung des Abschn. 4, daß im weniger viskosen

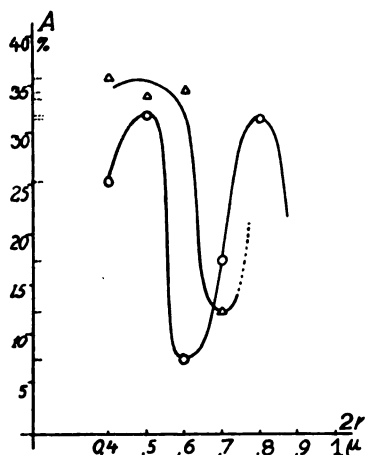


Fig. 12. Zur Tabelle XIV. o Wasser-, Δ Chloroform-suspension.

Mittel die relative Bewegungsvergrößerung höhere Werte erreicht.

Tabelle XIV

Abhängigkeit der Asymmetrie von der Teilchengröße.

$2 r_{\mu}$	n		A Proz.	
	im Wasser	im Chloroform	im Wasser	im Chloroform
0,9—1	150	—	— 5,9	—
0,8	273	46	31,8	(85)
0,7	180	512	17,4	12,3
0,6	427	679	7,4	34,5
0,5	854	657	32,0	33,8
0,4	651	779	25,2	35,8

10. Untersuchung auf Kugelteilchen.

Es verdient noch einer Erwähnung die Beobachtungsreihe 7, welche sich auf eine neue Substanz bezogen hat. Es wurde eine dicke Lösung des schwarzen Picein im Xylol mit Wasser emulgiert, und die im Sehfeld bräunlich aussehenden Kugeltröpfchen wurden im Lichte der Nernstschen Lampe auf Erregung untersucht. Die Hauptdaten zu dieser Reihe: $n/2 = 117$. $2 r = 0,5 - 0,8 \mu$, $J = 0,5 \text{ watt/cm}^2$, $\Delta_0^2 = 66,5$.

$\Delta_i^2 = 74,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $t_0 = 20,2$, $t = 20,8$.

Die gefundene Vergrößerung beträgt 9 Proz.

11. Übersicht der experimentellen Ergebnisse.

1. In einem passend intensiven, gut mit Wasser filtrierten Lichte erscheint das mittlere

Verschiebungsquadrat der Rußteilchen mit $0,4 - 0,6 \mu$ Durchmesser bis um 40 Proz. größer als bei einer womöglich schwachen Beleuchtung.

2. Die größeren Teilchen werden im optischen Lichte schwächer erregt.

3. Die relative Bewegungserregung ist in erster Näherung der Viskosität des Suspensionsmittels umgekehrt proportional.

4. Die intensive infrarote Wärmestrahlung dämpft die Erregungswirkung des optischen Lichtes. Die Vergrößerung der Brownschen Bewegung durch Licht ist eine Art von Lumineszenz auf dem Gebiete der molekularen Wärmebewegung.

5. Im Einklang damit ist das Licht solcher Quellen, wie Auerscher Gasbrenner und Hg-Bogenlampe, welche verhältnismäßig die mittleren und höheren Frequenzen reicher emittieren, wirksamer als das Licht der metallischen Glühlampen. Die Nernstsche Lampe liefert sehr aktives Licht.

6. Die durch natürliches Licht erregte Brownsche Bewegung weist in der zur Lichtrichtung senkrechten Ebene dieselbe Kreissymmetrie wie die natürliche Brownsche Wärmebewegung auf.

7. Die erregte Bewegung besitzt dieselbe charakteristische Eigenschaft wie die natürliche Brownsche Bewegung: Ihr mittleres Verschiebungsquadrat ist der Zeit linear proportional¹⁾.

8. In dem linear polarisierten Lichte ist die erregte Bewegung nicht kreissymmetrisch. Das mittlere Verschiebungsquadrat längs der Achse, welche in die Lichtebeine fällt, ist stets größer als das, welches auf die zu dieser Richtung senkrechte Achse bezogen ist.

Die Erregung der Brownschen Bewegung erfolgt in der Polarisationssebene des Lichtes.

Diese Ergebnisse sind abgeleitet aus 35 Beobachtungsreihen, in welchen etwas über 17 000 Einzelverschiebungen eingezeichnet wurden. Jede Verschiebung wurde nach beiden Achsen ausgewertet, so daß der statistischen Bearbeitung über 34 000 voneinander unabhängige Daten zur Verfügung standen.

Mit tiefstem Dank bin ich verpflichtet Herrn Prof. Dr. V. Felix, Vorstand des I. Physikalischen Institutes, für sein Wohlwollen, mit welchem er meiner Arbeit entgegengekommen ist.

Diskussion.

Herr Ehrenhaft, Wien: Ich habe meine jungen Leute schon seit langem darauf verwiesen, den Einfluß des Lichtes auf die Brownsche Bewegung selbst gründlich zu studieren. Bei allen

1) Dieses Ergebnis wird hier aus der ersten Abhandlung wiederholt.

Beobachtungen der Brownschen Bewegung liegt die Sache so, daß man die Brownsche Bewegung natürlich nur mit Hilfe des Lichtes beobachten kann. Allerdings wird es ziemlich schwer sein, den Einfluß des Lichtes selbst, von anderen Wirkungen, wie Erwärmung durch Absorption des Lichtes usw., abzusondern. Ein Schritt dazu ist im vorliegenden Fall gewiß schon geschehen. Im Gase wird sich die ganze Erscheinung reiner darstellen lassen und es wären aller Voraussicht nach größere Effekte zu erwarten. Man müßte langandauernde Beobachtungen desselben Probekörpers nach der Steig- und Fallmethode vornehmen, so wie E. Schmid dies seinerzeit in meinem Institute ausführte, und dabei einestheils die Intensität dadurch variieren, daß man zuerst die Lichtquelle voll ausnützt und dann durch rotierende Sektoren die Intensität abschwächt, und andererseits das Licht spektral zerlegt.

Prag, I. Phys. Institut der böhm.-techn. Hochschule. (Habilitationsschrift.)

(Eingegangen 4. November 1929.)

Zur Nadelstrahlung und Brownscher Bewegung.

Von V. Pospíšil.

Die Hypothese von A. Einstein über gerichtete Elementarprozesse der Strahlung¹⁾ und über die damit verbundenen Impulse $h\nu/c$ wurde durch den Comptoneffekt und die neuere Entwicklung der Physik am besten bestätigt. Wir wollen hier 1. das mittlere, von den elementaren Quantendruckimpulsen verursachte Verschiebungsquadrat eines schwarzen, in einem viskosen Mittel suspendierten Massenteilchen berechnen, 2. dasselbe mit der natürlichen Brownschen Wärmebewegung vergleichen und 3. die Resultate auf eine spezielle Experimentalerscheinung applizieren.

1. Größe der Brownschen Quantendruckbewegung eines schwarzen Strahlers in einem viskosen Mittel. Der Strahler sei ein mikroskopisches Kugelteilchen, r sein Halbmesser, m seine Masse, ζ und T die Viskosität und Temperatur des Mittels. Von der natürlichen Brownschen Bewegung (B.B.) sehen wir ab. Das suspendierende Mittel ist von einer schwarzen Strahlung der Temperatur T erfüllt. Die ungeordneten elementaren Strahlungsprozesse, die wir nur als radiale betrachten werden,

werden das Teilchen in eine Brownsche Lichtdruckbewegung setzen.

Die Strahlungsenergie E , welche unser Teilchen in der Zeit t ausstrahlt, teilen wir in üblicher Weise auf eine große Zahl n der Spektralgebiete dE mit den entsprechenden Energien $dE_0, dE_1, \dots, dE_i, \dots, dE_n$, wodurch alle Frequenzen erschöpft werden. Die Einzelgebiete betrachten wir also als monochromatisch mit der Frequenz ν_i . Durch die Ausstrahlung eines Quants $h\nu_i$ erfährt das Teilchen die Anfangsgeschwindigkeit

$$v_i = \frac{h\nu_i}{mc} \quad (1)$$

Die Bewegung des Teilchens ist von der Kraft $6\pi\zeta r v$ gebremst. Bezeichnen wir $6\pi\zeta r = K$, so ist die elementare Verschiebung des Teilchens, welche durch den Impuls $h\nu_i/c$ bis zu seiner völligen Erschöpfung verursacht ist¹⁾,

$$\lambda_i = \frac{h\nu_i}{Kc} \quad (2)$$

Das Spektralgebiet dE_i enthalte eine nicht zu kleine Anzahl der Quanten $h\nu_i$. Wir zerlegen die Einzelverschiebungen λ_i nach den Achsen, quadrieren sie und haben dann für das mittlere Quadrat der Einzelverschiebung längs einer Achse, da $\overline{\lambda_x^2} = \overline{\lambda_y^2} = \overline{\lambda_z^2}$ und $\overline{\lambda_x^2} + \overline{\lambda_y^2} + \overline{\lambda_z^2} = \overline{\lambda^2}$,

$$\overline{\lambda_{x,i}^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{h\nu_i}{Kc} \right)^2 \quad (3)$$

Wenn wir mit $\overline{\lambda_{x,i}^2}$ das mittlere Verschiebungsquadrat, welches aus der Ausstrahlung der gesamten Quanten $h\nu_i$ des Gebietes dE_i stammt, bezeichnen, so ist, weil $\overline{\lambda_{x,i}^2} = \sum \overline{\lambda_{x,i}^2}$,

$$\overline{\lambda_{x,i}^2} = \frac{dE_i}{h\nu_i} \cdot \overline{\lambda_{x,i}^2} \quad (4)$$

Für die, von der gesamten emittierten Energie E hervorgebrachte Verschiebung haben wir nochmals

$$\overline{\lambda_{x,E}^2} = \sum_0^n \overline{\lambda_{x,i}^2} \quad (5)$$

Sind die Spektralgebiete genug eng und von der Zeit unabhängig, was als Bedingung des vorausgesetzten Temperaturgleichgewichtes erfüllt ist, so gilt für die Energie dE_i

$$dE_i = 4\pi r^2 \cdot 2\pi \mathfrak{R}_{\nu_i} d\nu \cdot t, \quad (6)$$

wo $\mathfrak{R}_{\nu_i}$ die spezifische Strahlungsintensität der Oberfläche eines schwarzen Körpers für das monochromatische, linear polarisierte Licht be-

1) Phys. Zeitschr. 18, 121, 1917.

1) Vgl. Phys. Zeitschr. 30, 83, 1929.

deutet, und nach Planck¹⁾

$$\mathfrak{R}_{\nu_i} = \frac{h\nu_i^3}{c^2} \cdot \frac{1}{\frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1}}. \quad (7)$$

Setzen wir in (5) die zugehörigen Werte ein, so haben wir

$$\frac{\overline{A}_{x,E}^2}{t} = \frac{8}{3} \left(\frac{\pi r h}{K c^2} \right)^2 \int_0^\infty \frac{\nu^4}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu. \quad (8)$$

Nach der Integration und Substitution für K bekommt man

$$\overline{A}_{x,E}^2 = \frac{16\beta (kT)^5}{9\zeta^2 h^3 c^4} \cdot t, \quad (9)$$

wo $\beta = 1 + \frac{1}{2^5} + \frac{1}{3^5} + \dots = 1,0369\dots$

Die Strahlungsenergie, welche unser Teilchen absorbiert, ist derselben Verteilung als die emittierte, es ist also das totale mittlere Verschiebungsquadrat des schwarzen Strahlers doppelt so groß, also

$$\overline{A}_{x,2E}^2 = \frac{32\beta (kT)^5}{9\zeta^2 h^3 c^4} t, \quad (10)$$

unabhängig von der Masse und Größe des Strahlers und proportional $T^5 \cdot t / \zeta^2$.

2. Größenverhältnis der Brownschen Quantendruck- und Wärmebewegung. Eine angenäherte Vorstellung über die unendliche Kleinheit der berechneten Bewegung werden wir uns machen, wenn wir dieselbe mit der natürlichen B. Molekularbewegung vergleichen. Aus der letzten Gleichung und aus der bekannten Einsteinschen Formel für $\overline{A}_x^2$ der B.B. erhalten wir

$$\frac{\overline{A}_{x,2E}^2}{\overline{A}_x^2} = 2C \frac{r}{\zeta} T^4, \quad (11)$$

wo die Konstante $C = \frac{16\beta\pi k^4}{3h^3 c^4} = 2,5 \cdot 10^{-26} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$. Bei gewöhnlicher Temperatur z. B. ist das mittlere Lichtdruckverschiebungsquadrat einer Partikel vom Durchmesser 1μ in Wasser $5 \cdot 10^{16}$ mal kleiner als ihr Wärmeverschiebungsquadrat. Sie ist also praktisch vollkommen gleich Null.

3. Anwendung auf die Vergrößerung der B.B. durch Licht. Durch zahlreiche Punktierungen habe ich sichergestellt²⁾, daß das mittlere Verschiebungsquadrat solcher Teilchen, die das Licht absorbieren, im intensiven

Licht größer ausfällt als bei einer sehr schwachen Beleuchtung. Für die Verschiebung der Rußteilchen mit Halbmesser etwa $0,4 \mu$ bei einer schwachen Beleuchtung ($\overline{A}_{x,o}^2$) und für dieselbe Größe in einem Lichtstrom von $2,2 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$ ($\overline{A}_{x,i}^2$) wurde gefunden

$$\overline{A}_{x,o}^2 : \overline{A}_{x,i}^2 = 1 : 1,45.$$

Es wurde auch gezeigt, daß diese Vergrößerung keine gewöhnliche Wärmeerscheinung ist. Zur Erklärung derselben habe ich die Hypothese¹⁾ der Quantendruckimpulse herangezogen und auf Grund einer unrichtigen Idee, daß die B.B. überhaupt nur durch Impulse der schwarzen Strahlung erzeugt wird, und mit einer mangelhaften Rechnung, welche den Gedanken (zur Anregung der Theoretiker) illustrieren sollte, habe ich zufälligerweise eine sehr gute Erklärung erzielt. Das will ich hier korrigieren.

Geben wir zu, der Zuwachs der B.B. der Rußteilchen stamme aus den Emissionsimpulsen $h\nu/c$ jener schwarz ausgestrahlten Energie, die von dem Teilchen aus dem Lichtstrom absorbiert wurde. Ist $\overline{A}_x^2$ die durch diese Impulse hervorbrachte Verschiebung, so haben wir²⁾

$$\overline{A}_{x,i}^2 = \overline{A}_{x,o}^2 + \overline{A}_x^2. \quad (12)$$

Soll das Rußteilchen die absorbierte Energie schwarz ausstrahlen, so muß es wie ein schwarzer Körper von der Temperatur $T_1 = 345$ strahlen, wie man aus den durch Messung gegebenen Daten und aus dem Stefan-Boltzmannschen Gesetze findet. Für $\overline{A}_x^2$ kann man nur den Unterschied der Lichtdruckbewegungen, welcher den Temperaturen T_1 und $T_0 = 293$ entspricht, nehmen, nach (9) also

$$\overline{A}_x^2 = \frac{16\beta}{9\zeta^2} \frac{k^5}{h^3 c^4} (T_1^5 - T_0^5) t.$$

Für das Verhältnis der Null- und der vergrößerten Bewegung erhalten wir mit Rücksicht

1) Ohne Kenntnis der oben zitierten Einsteinschen Abhandlung.

2) Wir benützen hier einen Satz, der leicht mit der Rechenmethode von Einstein und Hopf zu beweisen ist, nämlich:

Wenn irgendeine molekular ungeordnete Ursache auf einem Körper ein mittleres Verschiebungsquadrat $\overline{A}_1^2$, und eine in ihrem Wesen andere, gleichfalls ungeordnete Ursache das m. Vq. $\overline{A}_2^2$ hervorbringt, so ist das totale m. Vq. $\overline{A}^2$, wenn beide Ursachen gleichzeitig wirken, eine Summe der einzelnen Quadrate, $\overline{A}^2 = \overline{A}_1^2 + \overline{A}_2^2$.

1) Planck, Theorie der Wärmestrahlung, II. Ausg., S. 162.

2) Ann. d. Phys. **83**, 735, 1927; Vým. Zpr. JČMF 1924, S. 8; Spisy přir. fak. Karlovy univ. č. 77.

auf (12)

$$\overline{A_{x,o}^2} : \overline{A_{x,i}^2} = 1 : \left(1 + C \frac{r}{\zeta} \cdot \frac{T_1^5 - T_0^5}{T_0} \right).$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte in den letzten Bruch bekommen wir statt der gemessenen 0,45 eine unendlich kleine Vergrößerung $0,38 \cdot 10^{-18}$, was schon aus dem vorigen Absatze sich erwarten ließ.

Ebenfalls läßt sich zahlenmäßig zeigen, daß auch alle anderen bekannten physikalischen Erscheinungen (Temperaturgefälle, Rückstöße der auf dem Teilchen erwärmten Flüssigkeitsmoleküle, Rückstöße der Photoelektronen, wenn sie vor kämen), welche das von den Kohlentelchen absorbierte Licht hervorrufen könnte, nur eine praktisch unendlich kleine Bewegungsvergrößerung verursachen können, so daß die festgestellte Vergrößerung unerklärt bleibt.

Die weiteren experimentellen Ergebnisse über die Erregung der Wärmebewegung der Kohlentelchen durch Licht, welche ich gleichzeitig publiziere, zeigen im Einklang mit diesen Berechnungen, daß es sich hier um eine neue Kraftwirkung des absorbierten Lichtes auf die Materie handelt.

Prag, I. phys. Institut der böhmischen techn. Hochschule.

(Eingegangen 4. November 1929.)

Über den Verlauf der elektrischen Momente in homologen Reihen.

Von H. A. Stuart.

Während bei den Alkoholen und Ketonen auf der einen Seite das elektrische Moment innerhalb der Reihe praktisch konstant bleibt (siehe Tabelle 1), sind verschiedene homologe Reihen bekannt, in denen dasselbe Moment unregelmäßige Schwankungen (z. B. $C_n H_{2n+1} Cl$) oder eine gleichmäßige Zu- bzw. Abnahme (die Nitrile bzw. die Äther) zeigt. Da man sicher den einzelnen Bindungen¹⁾ charakteristische Momente zuschreiben darf, und da ferner bei gesättigten Kohlenwasserstoffen jedes H -Atom durch ein Alkyl oder umgekehrt ersetzt werden kann, ohne daß sich infolge der Gleichheit¹⁾ der Bindungsmomente von $H-C$ und H_3C-C das resultierende Moment ändert, läßt sich eine beobachtete Änderung z. B.

1) A. Eucken u. L. Meyer, Physik. Zeitschr. 30, 397, 1929.

beim Übergang von HCN zu CH_3CN oder von CH_3Cl zu C_2H_5Cl nur durch eine Polarisierung¹⁾ der neuen CH_3 -Gruppe durch das starke elektrische Moment der $C-N$ - bzw. $C-Cl$ -Bindung erklären²⁾.

Einen allgemeinen Fingerzeig gibt uns der Umstand, daß im Falle der Nitrile, wo diese Polarisationswirkung besonders groß ist, das charakteristische Moment $\overset{+}{C} \equiv \overset{-}{N}$ in die „Längsrichtung“ (Fig. 1a u. 1b) des Moleküls fällt, während es bei den Reihen mit konstantem Moment, das sind die Alkohole³⁾ und Ketone, dazu senkrecht steht. Es wird also die Lage der polarisierten CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen zur polaren Gruppe für das resultierende Gesamtmoment maßgebend sein.

Es soll nun im folgenden gezeigt werden, wie sich der Verlauf der elektrischen Momente in den Anfangsgliedern einiger Reihen, bei denen genaue, meist am Dampfe gewonnene Messungen vorliegen, erklären läßt, wenn man nur berücksichtigt, daß die freie Drehbarkeit durch räumliche Behinderung und durch die elektrischen An- und Abstoßungskräfte zwischen den geladenen Atomen und Atomgruppen eingeschränkt wird. Für die sich auf diese Weise ergebenden ausgezeichneten Lagen kleinster potentieller Energie läßt sich dann die Wirkung des Polarisations-effektes eindeutig angeben. Eine numerische Berechnung ist allerdings erst möglich, wenn wir über die Ladungsverteilung in polaren Gruppen und in polarisierten CH_2 -Gruppen Näheres wissen, und ebenso läßt sich natürlich bei Molekülen mit drehbaren Gruppen das im Mittel beobachtete elektrische Moment erst berechnen, wenn wir die potentielle Energie und damit die Wahrscheinlichkeit jeder einzelnen Stellung als Funktion der Temperatur angeben können.

Wir gehen von den Momenten der einzelnen Bindungen, wie sie von Eucken und Meyer eingeführt und berechnet worden sind, aus. Ferner nehmen wir am Kohlenstoff bei 4 einfachen Bindungen und am Sauerstoff konstante Valenzwinkel von 110° an, für deren Vorhandensein sich ja auch rein physikalische Argumente⁴⁾ beibringen lassen. Kleine Abweichungen von diesem

1) Bei kleinen Momenten wie $H-C$ ist diese Polarisierung offenbar noch unmerklich, da sonst das Bindungsmoment H_3C-C sich nicht vektoriell aus den Momenten der drei $H-C$ -Bindungen zusammensetzen ließe.

2) Das steht in Einklang mit der Größe der induzierten Momente, die man durch eine numerische Abschätzung dieser Polarisationswirkung erhält.

3) Nach A. Eucken und L. Meyer l. c. steht das aus $\overset{+}{H}-\overset{-}{O}$ und $\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$ resultierende Moment praktisch senkrecht auf der Richtung $O-C$.

4) Vgl. K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 128, 1929.

Tabelle I.

Formel	$\mu + 10^{18}$	Formel	$\mu + 10^{18}$	Formel	$\mu + 10^{18}$	Formel	$\mu + 10^{18}$	Formel	$\mu + 10^{18}$
HCN	2,65	$(CH_3)_3O$	1,29	CH_3Cl	1,89	CH_3OH	1,68	$(CH_3)_2CO$	2,71
CH_3CN	3,11	$(C_2H_5)_2O$	1,14	C_2H_5Cl	2,08	C_2H_5OH	1,69	$(C_2H_5)_2CO$	2,72
C_2H_5CN	3,34	$(C_3H_7)_2O$	0,85	C_3H_7Cl	1,87	C_3H_7OH	1,66	$(C_3H_7)_2CO$	2,73
C_3H_7CN	3,46					C_4H_9OH	1,66		
C_4H_9CN	3,84								

Winkel würden übrigens die folgenden Resultate kaum beeinflussen.

Die Reihe HCN , CH_3CN , C_2H_5CN zeigt nach den Messungen von Werner¹⁾ einen sehr starken Anstieg des elektrischen Momentes. Beim HCN ist dasselbe praktisch der CN -Bindung zuzuordnen. Ersetzt man jetzt das H -Atom durch eine CH_3 -Gruppe, so wird das Bindungsmoment $\overset{+}{C} \equiv \overset{-}{N}$ diese polarisieren, und zwar wird das induzierte Moment μ_1 (siehe Figur 1a) in diesem besonderen Fall, wo die CH_3 -Gruppe auf der Geraden $N-C$ liegt, besonders groß werden und

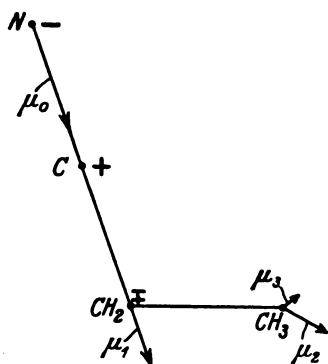


Fig. 1a. Äthylcyanid.

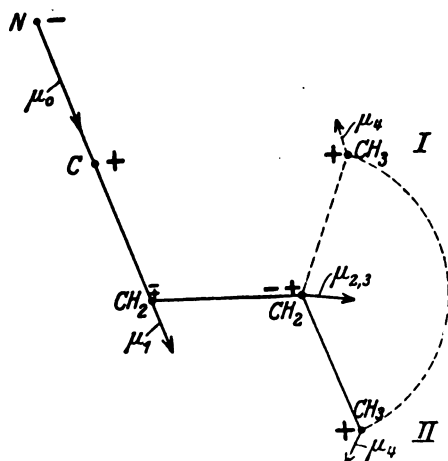


Fig. 1b. Propylcyanid.

sich dem ursprünglichen Moment μ_0 direkt hinzuaddieren — von der wechselseitigen Induktion, die nur eine untergeordnete Rolle spielen wird, soll immer abgesehen werden — und wir beobachten beim CH_3CN eine erhebliche Zunahme des Gesamtmomentes. Gehen wir jetzt zum C_2H_5CN über (Fig. 1a), so ist infolge der Winklung am C -Atom die neue CH_3 -Gruppe noch genügend nahe, um merklich durch das $C-N$ -Moment polarisiert zu werden (induz. Moment μ_2), was sich in einem weiteren Anstiege des elektrischen Momentes bemerkbar macht. Außerdem wird das Moment μ_1 seinerseits in der CH_3 -Gruppe ein Moment μ_3 induzieren, das voraussichtlich eine kleine Zunahme des Gesamtmomentes ergibt. Beim C_3H_7CN endlich (Fig. 1b), wo die CH_3 -Gruppe zunächst frei drehbar erscheint, ist die Stellung I wegen der Abstoßung zwischen $\overset{+}{CH_3}$ und $\overset{+}{C}$ wenig wahrscheinlich und vielmehr Stellung II und deren Umgebung bevorzugt. Daß hier, wie die Beobachtung lehrt, immer noch ein zusätzliches Moment μ_4 induziert wird, erklärt sich wohl daraus, daß $\mu_{2,3}$ noch genügend stark ist, um die letzte CH_3 -Gruppe zu polarisieren. Für Stellung II ergibt sich dann ein zusätzliches elektrisches Moment μ_4 während in der unwahrscheinlichen Lage I μ_4 das Gesamtmoment verkleinern würde. Es wäre übrigens denkbar, daß durch die besonderen Verhältnisse bei den Nitrilen eine leichte Streckung der Valenzwinkel und damit des gesamten Moleküls stattfindet, was die Polarisationswirkung begünstigen würde. — Die Kräfte zwischen den einzelnen Momenten wirken jedenfalls im Sinne einer solchen Streckung.

Die Reihe CH_3Cl , C_2H_5Cl , C_3H_7Cl ¹⁾. Bei Methylchlorid beträgt das Bindungsmoment $C-Cl$ ungefähr $1,5 \cdot 10^{-18}$ (nämlich $1,89 \cdot 10^{-18} - 0,4 \cdot 10^{-18}$). Ersetzt man ein H -Atom durch eine CH_3 -Gruppe (Äthylchlorid $\mu = 2,08 \cdot 10^{-18}$), so ergibt die Polarisierung der CH_3 -Gruppe durch das $C-Cl$ -Moment ein zusätzliches elektrisches Moment μ_1 (Fig. 2a). Bei Propylchlorid endlich ist die freie Drehbarkeit der neuen CH_3 -Gruppe, wie ein Blick auf Figur 2b zeigt, wegen der Anziehung

1) O. Werner, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 388, 1929.

1) O. Fuchs, erscheint in Zeitschr. f. Phys. findet für CH_3Cl $\mu = 1,89$ u. für C_2H_5Cl $\mu = 2,08 \times 10^{-18}$.

von $\bar{Cl}$ und $\overset{+}{CH_3}$ stark zugunsten von Stellung I eingeschränkt. In dieser Lage minimaler potentieller Energie¹⁾ liegt die CH_3 -Gruppe fast senkrecht auf dem Mittellot von $C-Cl$, d. h. das in CH_3 induzierte Moment μ_2 muß das Gesamtmoment abschwächen, während in Stellung II durch μ_2 eine geringe Zunahme zu erwarten wäre. Ebenso würde das in CH_2 induzierte Moment μ_1 falls diese sekundäre Induktion überhaupt noch

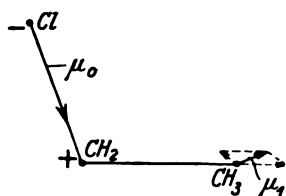


Fig. 2a.

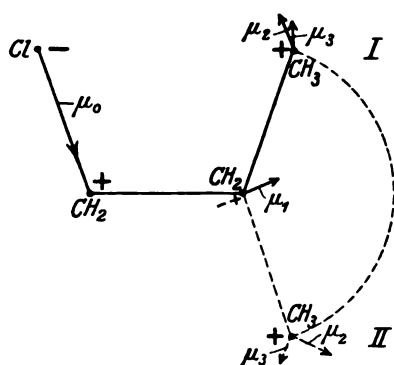


Fig. 2b.

merklich ist, in Stellung I sicher durch μ_3 eine Schwächung, in II aber eine Verstärkung bewirken. Die hier geforderte Abnahme des elektrischen Momentes beim Übergang von C_2H_5Cl zu C_3H_7Cl wird durch Sängers Messungen²⁾ bestätigt; — ein sinnfälliger Beweis für eine durch intramolekulare Kräfte eingeschränkte freie Drehbarkeit.

Die Äther. Das elektrische Moment des Methyläthers beträgt $1,29 \cdot 10^{-18}$ esu. Daraus berechnet sich bei einem Winkel von 110° nach dem Verfahren von Eucken und Meyer für die $C-O$ -Bindung der Wert $\mu_0 = 0,7 \cdot 10^{-18}$. Beim Äthyläther, $\mu = 1,14 \cdot 10^{-18}$ esu (siehe Figur 3a) die Stellung II unmöglich, schon wegen der räumlichen Behinderung der beiden CH_3 -Grup-

pen. Als stabilste bevorzugte Lage erscheint die Stellung I, in der die induzierten Momente μ_1 eine Verminderung des Gesamtmomentes bewirken müssen, was durch die Messungen bestätigt wird. Bei Propyläther ist die in Figur 3b angenommene Stellung ausgesprochen eine solche kleinsten potentieller Energie und die in den neuen noch genügend nahen CH_3 -Gruppen induzierten Momente μ_2 ergeben eine weitere Abnahme des Gesamt-

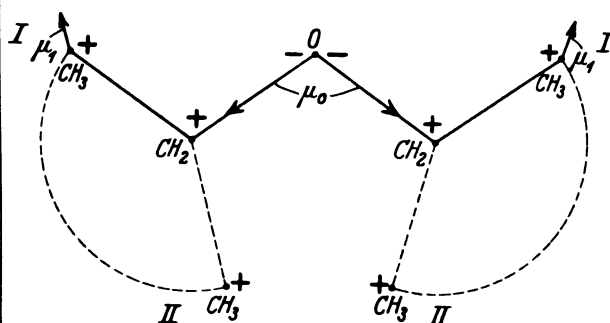


Fig. 3a. Diäthyläther.

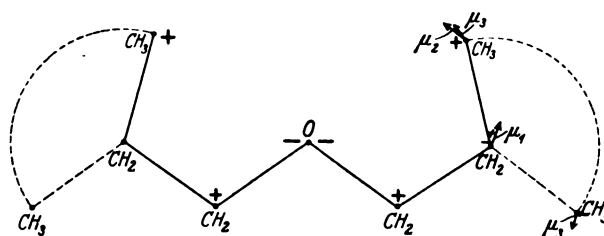


Fig. 3b. Dipropyläther.

momentes in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Säger und Steiger¹⁾, die $\mu = 0,85 \cdot 10^{-18}$ finden. Eine wahrscheinlich nicht mehr merkliche Induktion durch die μ_1 -Momente der benachbarten CH_2 -Gruppen würde in I sicher eine Schwächung μ_3 , in II dagegen durch μ_3 eine Verstärkung des Gesamtmomentes ergeben²⁾.

1) R. Säger u. O. Steiger, Helv. Phys. Acta II, 136, 1929; für $(CH_3)_2O$ u. $(C_2H_5)_2O$ geben die Autoren $1,32$ u. $1,10 \cdot 10^{-18}$ an.

2) Es ist selbstverständlich von vornherein nicht ausgeschlossen, daß bei Äthyläther in Stellung I wegen der räumlichen Behinderung bzw. der elektrischen Abstoßung eine Spreizung der Winkel an den C- und O-Atomen stattfindet. Ob in diesem Falle eine Zu- oder Abnahme des Gesamtmomentes bei Berücksichtigung der Polarisation der CH_3 -Gruppe resultiert, läßt sich nicht sagen. Dagegen wäre beim Einbau der nächsten CH_3 -Gruppe, d. h. bei Propyläther Konstanz bzw. geringe Zunahme des Gesamtmomentes zu erwarten, während eine starke Abnahme beobachtet wird. Wir möchten überhaupt annehmen, daß eine starke Spreizung der Valenzwinkel erst dann stattfindet, wenn ein Ausweichen mittels freier Drehbarkeit nicht mehr möglich ist. Ein solcher Fall ist offenbar von Debye am Dichlormethan, mitgeteilt von L. Ebert in den Leipziger Vorträgen 1920, S. 72, beobachtet worden.

1) Vielleicht ist die Lage I so stabil, daß bei Zimmertemperatur nur kleine Schwingungen um dieselbe stattfinden. Bei höheren Temperaturen wäre dann als Folge der großen Schwingungsamplituden bzw. Rotationen eine Zunahme des mittleren elektrischen Momentes zu erwarten.

2) R. Säger, Leipziger Vorträge 1920, S. 12; findet $\mu = 1,87 \cdot 10^{-18}$; für CH_3Cl und C_2H_5Cl $1,86$ und $1,99 \cdot 10^{-18}$.

3) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. 51, 490, 1928.

Die Alkohole. Bei den Alkoholen steht das aus den Bindungsmomenten $\overset{+}{H}-\overset{-}{O}$ und $\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$ zusammengesetzte charakteristische Moment μ_0 praktisch senkrecht auf $O-C^1$. Man erkennt, daß beim Äthylalkohol (Fig. 4) wegen des kurzen

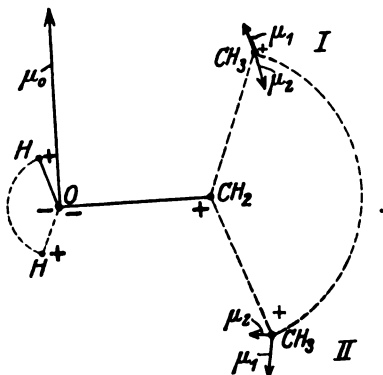


Fig. 4. Äthylalkohol.

OH -Armes (der H -Kern ist innerhalb der Elektronenhülle des OH -Oktetts), die Unterschiede in der potentiellen Energie bei einer Drehung des OH -Armes oder was dasselbe bedeutet, des $C-CH_3$ -Armes sehr klein sein werden, so daß die freie Drehbarkeit hier fast gar nicht beschränkt wird. Es erscheinen also alle Stellungen ziemlich gleich berechtigt. Wie sich nun für die einzelnen Lagen des $C-CH_3$ -Armes die induzierten Momente auswirken, läßt sich in diesem komplizierten Falle meist nicht ohne weiteres übersehen. In Stellung I wird z. B. die Polarisierung der CH_3 -Gruppe (μ_1) durch das Bindungsmoment $\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$ (vgl. C_2H_5Cl) das Gesamtmoment verstärken, in II aber um denselben Betrag μ_1 abschwächen; für die Polarisierung μ_2 durch das $\overset{+}{H}-\overset{-}{O}$ Moment ergibt sich in I eindeutige eine Schwächung, in II dagegen vermutlich eine geringe Verstärkung²⁾. Man sieht jedenfalls, daß die einzelnen induzierten Momente sich weitgehend kompensieren können, d. h. daß das elektrische Moment sicher keine große Änderung erfährt, vielmehr als fast konstant zu erwarten ist, was durch das Experiment³⁾ bestätigt wird. Beim Propylalkohol werden die Verhältnisse noch verwickelter⁴⁾.

1) A. Eucken u. L. Meyer, l. c.

2) Bei ganz kleinem Abstände der Schwerpunkte der Plus- und Minusladungen in der OH -Gruppe würde eine geringe Abschwächung möglich sein, wie man durch eine Vektorzeichnung sofort sieht.

3) J. Miles, Phys. Rev. **34**, 964, 1929.

4) Eine Stellung minimaler potentieller Energie ist zwar vorhanden, aber nicht so ausgeprägt wie bei Propyläther. Das elektrische Moment ändert sich ja auch nur geringfügig, und zwar in dem hier zu erwartenden Sinne.

Die Ketone. Wenn wir von Formaldehyd zu Acetaldehyd bzw. zu Aceton übergehen, werden wir eine beträchtliche Polarisierung der CH_3 -Gruppen durch das Bindungsmoment $C=O$ erwarten. Deren Einfluß auf das Gesamtmoment ist aber vom Winkel am C -Atom, der bei der Doppelbindung nicht ohne weiteres gleich 110° gesetzt werden darf, abhängig und kann bei ziemlich stumpfem Winkel Null sein. Brauchbare Messungen liegen für diese Anfangsglieder leider nicht vor. In derselben Weise würde sich die bei längeren Ketten von Wolf und Lederle¹⁾ beobachtete durchschnittliche Konstanz des elektrischen Moments erklären lassen²⁾.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, wie sich bei einigen homologen Reihen aus der Polarisierung von CH_2 - und CH_3 -Gruppen durch die für die betr. Reihe charakteristischen Bindungsmomente der ganz verschiedene Verlauf der elektrischen Momente erklären läßt, wenn man nur berücksichtigt, daß die freie Drehbarkeit durch bestimmte Lagen minimaler-potentieller Energie eingeschränkt wird. Die so ausgezeichneten Molekülformen werden bei einigen Äthern, Nitrilen und bei Propylchlorid angegeben.

1) K. L. Wolf und E. Lederle, Phys. Zeitschr. **29**, 948, 1928.

2) Beim Diäthylketon würde man allerdings wie bei C_3H_7Cl eine ausgesprochene Lage minimaler potentieller Energie erwarten, die eine Abnahme des Gesamtmomentes ergeben müßte, was jedoch nach den Messungen nicht der Fall ist. Sicherer läßt sich erst sagen, wenn die Winkelverhältnisse klar sind.

Königsberg Pr., II. Physikalisches Institut.

Bewegung von Licht und Materie im Gravitationsfeld.

Von Jakob Kunz.

Die Erscheinungen, welche den Gegenstand des nachfolgenden Versuches bilden, werden von der allgemeinen Theorie der Relativität behandelt; d. h. die Rotation des Periheliums des Merkur, die Biegung eines Lichtstrahles von einem Fixsterne um die Sonne, und die Verschiebung der Spektrallinien der Sonne nach dem roten Ende des Spektrums. In der Theorie der Relativität werden diese Erscheinungen zusammengefaßt in einem komplizierten mathematischen System nichteuklidischer Geometrie, das uns kein Bild von dem Mechanismus der Natur gibt. Es wird

aber wohl noch lange einige Wissenschaftler geben, die wünschen, in das Räderwerk der Natur hineinzusehen. Außerdem behaupten einige Mathematiker, daß eine endliche Anzahl von Erscheinungen erklärt werden kann durch mehrere mathematische Theorien. Während ich noch keinen Beweis dieser Behauptung gefunden habe, gibt die Theorie der Relativität selbst wenigstens einen Anhalt für die Stellung des Problems. In der Tat, wenn wir die Weltlinien der materiellen Punkte betrachten, dann beobachten wir nur die Koinzidenzen oder Schnittpunkte der Weltlinien. Diese Punkte aber können in unendlich vielen Weisen durch kontinuierliche Kurven verbunden werden, wie z. B. die Punkte p_1, p_2, p_5 der Fig. 1

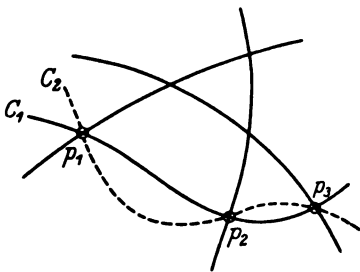


Fig. 1.

durch die Kurven C_1 und C_2 . Außerdem haben wir jetzt zwei verschiedene Lichttheorien, die elektromagnetische von Maxwell und die Quantentheorie von Planck.

In den folgenden Zeilen werde ich einen Versuch machen, die erwähnten Erscheinungen vom Standpunkte einer elektromagnetischen Emissionstheorie zu erklären, die ich im Physical Review, Band III, Seite 464, 1914 veröffentlicht habe. Diese Emissionstheorie wird hier als Quantentheorie spezialisiert. In dieser Kombination liegt freilich das große Problem der gegenwärtigen Forschung verborgen.

Ich nehme an, daß ein Lichtstrahl Energie, Impuls und Masse mit sich führt, so daß die Masse m einer Einheit von Lichtenergie ist gleich $\frac{h\nu}{c^2}$. Auf dieser Grundlage sind schon mehrere Untersuchungen ausgeführt worden von P. Leonard¹⁾, A. Bucherer²⁾, R. Schaposchnikow³⁾, W. Laschkarew⁴⁾.

Ihre Resultate scheinen mir zum Teil widerspruchsvoll zu sein und ich wünsche daher eine unabhängige Behandlung derselben Erscheinungen zu geben.

1) Ann. d. Phys. **73**, 80, 1924.

2) Ann. d. Phys. **68**, 1, 545, 1922; Zeitschr. f. Phys. **26**, 188, 1924; **28**, 335, 1924.

3) Zeitschr. f. Phys. **36**, 73, 1926.

4) Zeitschr. f. Phys. **44**, 361, 1927.

Ohne die Theorie von der Trägheit der Energie von F. Hasenöhl zu kennen, habe ich einen Ausdruck für die transversale Masse eines Elektrons gegeben, unabhängig von der Methode der Relativität und ich will zunächst einen Ausdruck für die longitudinale Masse hinzufügen. Die folgenden Bezeichnungen sind im allgemeinen Gebrauch, so daß eine Erklärung der Symbole unnötig ist.

$$f dt = d(mv) = m dv + v dm$$

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

$$dm = \frac{m_0 v dv}{c^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{3/2}}$$

$$f = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \frac{dv}{dt} + \frac{m_0 v^2 dv}{c^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{3/2}} \frac{1}{dt}$$

$$f = m_0 \frac{dv}{dt} \frac{1}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{3/2}} = m_e \frac{dv}{dt},$$

d. h. die longitudinale Masse

$$m_e = m_0 \frac{1}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{3/2}}$$

und die transversale Masse

$$m_t = m_0 \frac{1}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}}$$

Unabhängig von dieser Ableitung wollen wir die beiden Ausdrücke für die transversale und die longitudinale Masse annehmen als Korrekturen des alten Massenbegriffes.

Wir betrachten nun zunächst die Verschiebung der Spektrallinien der Sonne. Es sei m_1 die Masse der Sonne, m die Masse einer Lichteinheit $h\nu$ von der Frequenz ν , in der Distanz r von der Sonne, auf dem Wege von der Sonne ins Unendliche, wo die Frequenz den Wert ν_0 annimmt. Diese Lichteinheit m wird von der Sonne angezogen mit einer Kraft $F = -G \frac{m_1 m}{r^2}$.

Wir drücken jetzt das Gesetz von der Erhaltung der Energie in erster Annäherung durch die Gleichung aus:

$$h\nu = G \frac{m_1 m}{r_1} + h\nu_0$$

oder

$$h\nu = h\nu_0 \left(1 + G \frac{m_1 m}{r h \nu_0}\right). \quad (1)$$

Aber $m = \frac{h\nu_0}{c_0^2}$, daher

$$\nu = \nu_0 \left(1 + G \frac{m_1}{c_0^2 r} \right).$$

Wenn wir $\alpha = G \frac{m_1}{c_0^2}$, setzen, so folgt:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{\alpha}{r} \right). \quad (2)$$

Wenn eine Lichteinheit die Oberfläche der Sonne verläßt mit der Frequenz ν_R für $r = R$, so erhalten wir eine Frequenz ν_0 , so daß

$$\nu_0 = \nu_R \left(1 - \frac{\alpha}{R} \right), \quad (3)$$

das heißt, das auf der Erde beobachtete Licht hat eine kleinere Frequenz, oder die entsprechende Spektrallinie ist nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Dieselbe Formel hat Einstein zuerst aus der allgemeinen Theorie der Relativität abgeleitet. Die hier gegebene Ableitung ist nicht einwandfrei. Nach Gleichung (1) wird angenommen, daß der elementare Prozeß der Lichtemission von gegebener Frequenz derselbe ist auf allen Sternen und in allen Lichtquellen, und ferner, daß die potentielle Energie eines der Gravitation unterworfenen Lichtteilchens in Strahlungsenergie

$$h(\nu - \nu_0) = G \frac{m_1 m}{r}$$

verwandelt wird und nicht in kinetische Energie. Die Biegung aber eines Lichtstrahles um die Sonne zeigt, daß das Teilchen von der Sonne angezogen wird, so daß seine Geschwindigkeit oder die Geschwindigkeit des Lichtes auch von der potentiellen Energie abhängt. Um das Gesetz von der Erhaltung der Energie dementsprechend zu formulieren, wollen wir die Vorstellungen der longitudinalen und der transversalen Masse auf die Lichtteilchen anwenden. Wenn ein materielles Teilchen aus dem Unendlichen nach einen anziehenden Körper von der Masse m_1 kommt, so ist seine Geschwindigkeit v in der Distanz r von m_1 gegeben durch die Gleichung

$$v^2 = \frac{2 G m_1}{r}$$

oder

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{2 G m_1}{c^2 r} = \frac{2 \alpha}{r}.$$

Wir nehmen jetzt für die transversale Masse den Ausdruck an:

$$m_t = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{2 \alpha}{r}}} = m_0 \left(1 + \frac{\alpha}{r} \right)$$

und für die longitudinale oder beinahe radiale Masse

$$m_r = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = m_0 \left(1 + \frac{3 \alpha}{r} \right).$$

Anstatt Gleichung (1) wollen wir die Erhaltung der Energie in der Form schreiben

$$h\nu + \frac{1}{2} m c^2 - G \frac{m_1 m}{r} = h\nu_0 + \frac{1}{2} m_0 c_0^2. \quad (4)$$

Die hier in Betracht kommenden Wirkungen sehen wir als kleine Korrekturen der klassischen Dynamik an. Indem wir von der Gleichung (4) die Gleichung (1) subtrahieren, erhalten wir annäherungsweise

$$m c^2 = m_0 c_0^2$$

oder

$$m_r \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + m_t \left(r \frac{d\Phi}{dt} \right)^2 = m_0 c_0^2$$

oder

$$\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{m_t}{m_r} \left(r \frac{d\Phi}{dt} \right)^2 = c_0^2$$

$$\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1 + \frac{\alpha}{r}}{1 + \frac{3 \alpha}{r}} \left(r \frac{d\Phi}{dt} \right)^2 = c_0^2 \quad (5)$$

$$\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \left(1 - \frac{2 \alpha}{r} \right) \left(r \frac{d\Phi}{dt} \right)^2 = c_0^2. \quad (6)$$

Das Impulsmoment M' setzen wir gleich

$$M' = m_t r^2 \frac{d\Phi}{dt} = m_0 \left(1 + \frac{\alpha}{r} \right) r^2 \frac{d\Phi}{dt}$$

konstant in erster Annäherung, oder

$$M = r^2 \frac{d\Phi}{dt},$$

dann haben wir

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{M}{r^2}, \quad dt = d\Phi \frac{r^2}{M};$$

diese Ausdrücke substituieren wir in (6) und erhalten:

$$\left(\frac{dr}{d\Phi} \frac{M}{r^2} \right)^2 + \left(1 - \frac{2 \alpha}{r} \right) \frac{M^2}{r^2} = c_0^2.$$

Wir setzen weiter $u = \frac{1}{r}$ und erhalten

$$\left(\frac{du}{d\Phi} \right)^2 + (1 - 2 \alpha u) u^2 = \frac{c_0^2}{M^2};$$

durch weitere Umformung folgen die Gleichungen

chungen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{du}{d\Phi}\right)^2 &= \frac{c_0^2}{M^2} - u^2 + 2\alpha u^3 \\ &= \left(\frac{c_0^2}{M^2} - u^2\right) \left[1 + \frac{2\alpha u^3}{\frac{c_0^2}{M^2} - u^2}\right] \\ \frac{du}{\sqrt{\frac{c_0^2}{M^2} - u^2} \left(1 - \frac{\alpha u^3}{\frac{c_0^2}{M^2} - u^2}\right)} &= d\Phi \\ \Phi &= \arcsin \frac{uM}{c_0} - \frac{\alpha \left(2\frac{c_0^2}{M^2} - u^2\right)}{\sqrt{\frac{c_0^2}{M^2} - u^2}} \\ u &= \frac{c_0}{M} \sin \left[\Phi + \frac{\alpha \left(2\frac{c_0^2}{M^2} - u^2\right)}{\sqrt{\frac{c_0^2}{M^2} - u^2}} \right]. \end{aligned}$$

Für $r = \infty : u = 0$, $\Phi = \Phi_\infty$, daher gilt:

$$\Phi_\infty = -\frac{2\alpha}{c_0} \frac{c_0^2}{M^2} = -2\alpha \frac{c_0}{M}.$$

Für $r = R$; $M = c_0 R$, näherungsweise, daher

$$\Phi_\infty = \frac{2\alpha}{R},$$

der Ablenkungswinkel aber ist:

$$2\Phi_\infty = \frac{4\alpha}{R} = \frac{4Gm_1}{c_0^2 R} \quad (7)$$

ein Resultat, das wieder übereinstimmt mit dem-

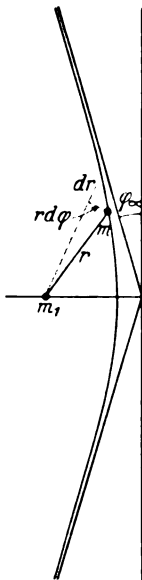


Fig. 2.

jenigen der Relativität, und das zweimal so groß ist als dasjenige der klassischen Mechanik.

Wir wenden Gleichung (4) auf einen Lichtstrahl an, welcher sich in der Richtung des Radius nach der anziehenden Masse m_1 bewegt, und erhalten:

$$\frac{c^2}{c_0^2} = \frac{2h}{m_r} \left(\frac{v_0 - v}{c_0^2} \right) + \frac{m_0}{m_r} + \frac{2Gm_1}{c_0^2 r}$$

und mittels (2)

$$v_0 - v = -v_0 \frac{\alpha}{r}; \quad m_0 = \frac{h v_0}{c_0^2}$$

$$\frac{2h v_0 - v}{m_r c_0^2} = \frac{-2h v_0 \frac{\alpha}{r}}{m_0 c_0^2 \left(1 + \frac{3\alpha}{r}\right)} = \frac{2\alpha}{r} \left(1 - \frac{3\alpha}{r}\right) = -\frac{2\alpha}{r}$$

$$\frac{c^2}{c_0^2} = -\frac{2\alpha}{r} + \frac{m_0}{m_0 \left(1 + \frac{3\alpha}{r}\right)} + \frac{2\alpha}{r} = 1 - \frac{3\alpha}{r}$$

oder

$$c = c_0 \left(1 - \frac{3\alpha}{2r}\right). \quad (8)$$

Die Geschwindigkeit des Lichtes nimmt ab, wenn das Lichtteilchen sich dem anziehenden Körper nähert. Dieses Resultat steht im Widerspruch mit der Bewegung eines Planeten oder irgendeiner schweren Masse. Es kommt dadurch zustande, daß die potentielle Energie zum Teil in Strahlungsenergie verwandelt wird. Aus (8) folgt:

$$dc = c_0 \frac{3\alpha}{2r^2} dr$$

oder

$$\Delta c = c_0 \frac{3\alpha}{2r^2} \Delta r.$$

Auf der Oberfläche der Erde haben wir:

$$c_0 = 3,10^{10}$$

$$\alpha = \frac{Gm_1}{c_0^2} = \frac{6,66 \cdot 10^{-8}}{9 \cdot 10^{20}} \frac{2}{3} 10^{28} = 0,49$$

$$r = R = 6,37 \cdot 10^8$$

$$\Delta c = 3 \cdot 10^{10} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{0,49}{(6,37)^2 \cdot 10^{16}} \Delta r = 5,5 \cdot 10^{-8} \Delta r,$$

ein Einfluß, der kaum gemessen werden könnte.

Wir betrachten endlich die Bewegung eines Planeten um die Sonne von der Masse m_1 und schreiben das Prinzip von der Erhaltung der Energie in der folgenden Form:

$$\frac{1}{2} m_r \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2} m_t \left(r \frac{d\Phi}{dt}\right)^2 - G \frac{m_r m_1}{r} = \text{const} = E$$

$$\begin{aligned} m_0 \left(1 + \frac{3\alpha}{r}\right) \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + m_0 \left(1 + \frac{\alpha}{r}\right) \left(r \frac{d\Phi}{dt}\right)^2 \\ - \frac{2m_0}{r} \left(1 + \frac{3\alpha}{r}\right) G m_1 = 2E \end{aligned}$$

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{1 + \frac{\alpha}{r}}{1 + \frac{3\alpha}{r}} \left(r \frac{d\Phi}{dt}\right)^2 - \frac{2Gm_1}{r} = \frac{2E}{m_0} \left(1 - \frac{3\alpha}{r}\right).$$

Wir nehmen wieder an:

$$r^2 \frac{d\Phi}{dt} = M,$$

setzen $u = \frac{1}{r}$ und erhalten nach Substitution

$$\begin{aligned} \left(\frac{du}{d\Phi}\right)^2 + (1 - 2\alpha u)u^2 - 2\frac{Gm_1}{M^2}u \\ = -\frac{2E}{m_0 M^2}(1 - 3\alpha u) \\ \left(\frac{du}{d\Phi}\right)^2 + u \left[\frac{6\alpha E}{m_0 M^2} - \frac{2Gm_1}{M^2} \right] \\ + u^2 - 2\alpha u^3 - \frac{2E}{m_0 M^2} = 0. \end{aligned}$$

Wir differenzieren mit Rücksicht auf Φ

$$\begin{aligned} 2 \frac{du}{d\Phi} \frac{d^2 u}{d\Phi^2} + \frac{du}{d\Phi} \left[\right] \\ + 2u \frac{du}{d\Phi} - 6\alpha u^2 \frac{du}{d\Phi} = 0. \end{aligned}$$

Die Differentialgleichung hat daher die folgende Form:

$$\frac{d^2 u}{d\Phi^2} + \left[\frac{3\alpha E}{m_0 M^2} - \frac{Gm_1}{M^2} \right] + u - 3\alpha u^2 = 0.$$

Für Merkur erhalte ich:

$$\frac{3\alpha E}{m_0} = -1,66 \cdot 10^{13} \quad - Gm_1 = -1,33 \cdot 10^{26};$$

daher können wir den ersten Teil der Klammer vernachlässigen und schreiben:

$$\frac{d^2 u}{d\Phi^2} + u - 3\alpha u^2 - \frac{Gm_1}{M^2} = 0. \quad (9)$$

Wir lösen diese Differentialgleichung durch sukzessive Approximation und beginnen mit der reduzierten Form:

$$\frac{d^2 u_0}{d\Phi^2} + u_0 - \frac{Gm_1}{M^2} = 0.$$

Wir setzen

$$\xi = u_0 - \frac{Gm_1}{M^2},$$

dann folgt:

$$\frac{d^2 \xi}{d\Phi^2} + \xi = 0, \text{ oder } \xi = C \cos(\Phi - \omega).$$

Durch passende Wahl des Koordinatensystems können wir $\omega = 0$ setzen.

$$u_0 = C \cos(\Phi - \omega) + \frac{Gm_1}{M^2},$$

oder

$$\begin{aligned} u = u_0 = \frac{Gm_1}{M^2} [1 + e \cos(\Phi - \omega)] \\ = \frac{1}{k} [1 + e \cos(\Phi - \omega)] \end{aligned} \quad (10)$$

$$u_0^2 = \frac{1}{k^2} [1 + 2e \cos(\Phi - \omega)].$$

Diese erste Approximation von $u^2 = u_0^2$ setzen

wir in (9) ein und erhalten:

$$\frac{d^2 u}{d\Phi^2} + u - \frac{3\alpha}{k^2} [1 + 2e \cos(\Phi - \omega)] - \frac{Gm_1}{M^2} = 0. \quad (11)$$

Für die zweite Annäherung vernachlässigen wir die Konstante

$$-\left(\frac{3\alpha}{k^2} + \frac{Gm_1}{M^2}\right)$$

und schreiben:

$$\frac{d^2 u_1}{d\Phi^2} + u_1 = \frac{6\alpha e}{k^2} \cos(\Phi - \omega) = C \cos(\Phi - \omega),$$

wobei

$$C = \frac{6\alpha e}{k^2}.$$

Eine Lösung dieser Gleichung ist

$$u = u_1 = \frac{C}{2} \Phi \sin(\Phi - \omega) = \frac{3\alpha e}{k^2} \Phi \sin(\Phi - \omega). \quad (12)$$

Mit hinreichender Annäherung erhalten wir die Summe:

$$\begin{aligned} u = u_0 + u_1 = \frac{1}{k} [1 + e \cos(\Phi - \omega)] + \frac{3\alpha e \Phi}{k^2} \sin(\Phi - \omega) \\ = \frac{1}{k} [1 + e \cos(\Phi - \omega) \cos \delta\omega + e \sin(\Phi - \omega) \sin \delta\omega], \end{aligned}$$

wo die kleine Größe

$$\sin \delta\omega = \delta\omega = \frac{3\alpha \Phi}{k},$$

oder

$$u = \frac{1}{k} [1 + e \cos(\Phi - \omega - \delta\omega)].$$

Wir setzen $\Phi - \omega = \tau$ und $-\delta\omega = \delta\tau$. Dann gilt:

$$u = \frac{1}{k} [1 + e \cos(\tau - \delta\tau)].$$

Das Perihelium rückt in einer Revolution vor um:

$$\frac{\delta\tau}{\tau} = \frac{\delta\omega}{\omega - \Phi} = -\frac{\delta\omega}{\Phi} = -\frac{3\alpha}{k}.$$

Dieses Resultat aber, welches zum Teil das Vorücken des Periheliums des Merkurs erklärt (40'' in hundert Jahren), beweist nicht viel, solange als die Störung der Merkurbahn nicht berechnet ist nach den hier benutzten Bewegungsgesetzen. Die gleiche Bemerkung aber, so scheint mir, gilt für den entsprechenden Teil der Relativitätstheorie.

In diesen Zeilen habe ich versucht, auf der Grundlage der Quantentheorie des Lichts die Verschiebung der Spektrallinien nach dem roten Ende des Spektrums, die Biegung eines Lichtstrahles um die Sonnenscheibe und die Rotation des Periheliums des Merkur zu erklären. Ich bin mir der Unvollkommenheit dieses Versuches wohl bewußt, hoffe aber, daß, wenn einst die Forschung die Doppeltheorie des Lichtes überwunden haben wird, einige dieser Gedanken wieder benutzt werden können.

Urbana, Illinois, University of Illinois.

Tagesereignisse.

Einführung des Begriffes „Halbschwingung“ bei Zeitmessern. Auf der Mitgliederversammlung der Gesellschaft für Zeitmeßkunde und Uhrentechnik E. V. am 12. Januar 1929 in Berlin wurde vorgeschlagen, den Begriff der Halbschwingung für Gangregler von Uhren offiziell einzuführen und als maßgebend zu betrachten. Dieser Vorschlag bezweckt die Beseitigung des störenden Gegensatzes, in dem sich bezüglich der Bezeichnungsweise die Uhrentechnik gegenüber allen anderen Zweigen der Technik und gegenüber der Wissenschaft bisher befindet, denn in der Uhrmacherei wird bislang derjenige Vorgang, den man sonst überall „Halbschwingung“ nennt, als „Schwingung“ bezeichnet. Die Mitgliederversammlung stimmte dem Vorschlage grundsätzlich einstimmig zu; jedoch wurde die offizielle Einführung des Begriffes der Halbschwingung von der Veröffentlichung des Beschlusses in der Fachpresse und von der Bearbeitung von etwa eingehenden Einsprüchen durch den wissenschaftlichen Ausschuß der Gesellschaft abhängig gemacht. Inzwischen ist nun die Angelegenheit in dem genannten Ausschuß behandelt und von anderer Seite auch bereits in einem Teil der Fachpresse erörtert worden. Der wissenschaftliche Ausschuß hat bisher dem Beschluß der Mitgliederversammlung nichts hinzuzufügen. Dieser Beschluß der Mitgliederversammlung wird deshalb hiermit zur allgemeinen Kenntnis gebracht. Äußerungen zu der Angelegenheit und etwaige Einsprüche mit Begründung werden bis zum 31. März 1930 an den Obmann des wissenschaftlichen Ausschusses, Prof. Dr. Mahnkopf, Potsdam, Geodätisches Institut, erbeten. Erläuternd möge noch bemerkt werden, daß nicht eine Änderung des bisherigen Begriffes „Sekundenpendel“ usw. beabsichtigt wird, sondern lediglich die Änderung des bisherigen Begriffes „Schwingung“ in „Halbschwingung“. Man würde dann also in Zukunft z. B. sagen, daß ein Sekundenpendel in der Sekunde eine Halbschwingung ausführt.

Gesellschaft für Zeitmeßkunde und Uhrentechnik E. V.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Tübingen Dr. Ch. Gerthsen für Physik, an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Fritz Stather für organisch-technische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent der Chemie an der Universität Berlin Dr. Friedrich Karl Bonhoeffer zum a. o. Professor ebenda, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Halle Dr. Helmut Hasse in gleicher Eigenschaft an die Universität Marburg, Dr. Josef Lindner zum ord. Professor der Chemie an die Universität Innsbruck, der Professor der organischen Chemie an der Universität London Robert Robinson zum Professor der Chemie an der Universität Oxford, der ord. Professor der Physikalischen Chemie an der Technischen Hochschule Breslau Dr. Arnold Eucken in gleicher Eigenschaft an die Universität Göttingen, Professor Malc M. Haring zum Professor für Physikalische Chemie an der Universität College Park Maryland,

H. V. Meyer vom National Research Council in Yale zum Professor für analytische Chemie an der Ohio University.

Ehrung: Der ord. Professor für Physik an der Universität von Calcutta Dr. Chandrasekhar Vernkataram Raman wurde zum Ehrendoktor der Universität Freiburg i. Br. ernannt. Die Hughes Medaille der Royal Society wurde dem ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Tübingen Dr. Hans Geiger verliehen.

Gestorben: Der ord. Professor der mechanischen Technologie (Textilindustrie) von der Technischen Hochschule Dresden Geh. Hofrat Dr. Ernst Müller, der frühere Präsident der Royal Astronomical Society Patrick Henry Hepburn in Keswick, der ord. Professor der Physik an der Universität von Chicago Albert Abraham Michelson.

Angebote.

Jüngerer Physiker

ungarischer Staatsbürger, für industriellen Betrieb gesucht

Offerten mit Lebenslauf u. Gehaltsansprüchen unter S. H. 22 an den Verlag dieser Zeitschrift

Gesuche.

Techn. Physiker

Dipl.-Ing., 27 Jahre, 2 Jahre Praxis bei führender Spezialfirma der Nachrichtenbranche

sucht

Assistentenstelle

an physikalischem oder schwachstromtechnischem Institut; Hintansetzung der Gehaltsansprüche bei Ermöglichung des Doktorierens.

Offerten unter S. H. 23 an den Verlag dieser Zeitschrift.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereint mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.80 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis £ 4.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 13.50, im Ausland £ 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Blumarkstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 3

Ausgegeben am 1. Februar 1930

Nr. 799. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Hönl und C. Eckart, Grundzüge und Ergebnisse der Wellenmechanik.
Mit Tafel I. S. 89—119.

Originalmitteilungen:

C. Lanczos, Dirac's wellenmechanische Theorie des Elektrons und ihre
feldtheoretische Ausgestaltung. S. 120—130.

B. N. Finkelstein, Über die Zähigkeit der Elektrolytlösungen. S. 130—135.

A. K. Das und K. Wölcken, Über Versuche mit dem Elektronenzählrohr.
S. 136—139.

B. Lange, Über eine neue Art von Photozellen. S. 139—141.

K. Siebertz, Über die Anregungsfunktion des Quecksilber-Stoßleuchtens.
S. 141.

P. Debye, Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen. (Nach Versuchen
mit L. Bewilogua und F. Ehrhardt.) S. 142.

Besprechungen:

K. E. Müller-Lübeck, Der Quecksilberdampf-Gleichrichter. 2. Band.
S. 142—143.

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik. I. Bd. 1. u. 2. Teil. S. 143—144.

Th. Pöschl, Mechanik der nicht-starren Körper S. 143—144.

Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie 31: Radium und Isotope.
S. 144.

A. Harnack, Angewandte Differential- und Integralrechnung. S. 144.

J. Plassmann, Himmelsalmanach für das Jahr 1930. S. 144.

J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse. 2. Teil. S. 144.

G. Hoheisel, Partielle Differentialgleichungen. S. 144.

Personalien. S. 144.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat

Quarz

Flußspat

Gips u. Glimmer

Steinsalz

Glas

B. Halle Nachfl.

Optische Werkstätten

Berlin-Steglitz

DR. AUREL WINTNER

Spektraltheorie der unendlichen Matrizen

Einführung in den analytischen
Apparat der Quantenmechanik

Aus dem Inhalt:

Matrizenalgebra. Schursche u. Jacobische Transformation. Einzeilmatrizen. Wertevorrat u. Spektrum. Normale Matrizen u. Toeplitzsche Polygonregel. Elementare Matrizentranszendenten. Hellingsche Verteilungsmatrix. Orthogonale Polynome u. Transformationstheorie der Fourierschen Matrizen. Stieltjes-Hellingsche Integrationstheorie. Umkehrtheorem u. „Residuenformel“. Hellyscher Auswahlssatz. Oberbereich u. Unterbereich. Grommischer Fundamentalsatz. Hellingsches Umkehrproblem. Ersatz für Diracs Deltafunktion. Reziprokenproblem. Streckenspektrale Drehungen. Spektralmatrix. Resolvente. Vollständigkeitsrelation u. funktionales Korrespondenzprinzip der Matrizenstheorie. Multiplikative Gruppenmatrizen. Matrizenstheorie der H.Bohrschen festperiodischen Funktionen. Hilbert-Hellingsche Hauptachsentheorie. Lösbarkeitskriterien. Infinitesimale Eigenlösungen. Die statistisch sinnvollen, die halbbeschränkten Matrizen u. die Matrizen von wasserstoffähnlichem Spektrum. Das Hamburgersche Momentenproblem u. die orthogonalen Polynome; der Heisenbergsche Oszillator u. das Seidel-Sternsche Kettenbruchkriterium. Theorie von Carleman. Statistisch stabile Matrizen. Statistische Hauptachsentransformation.

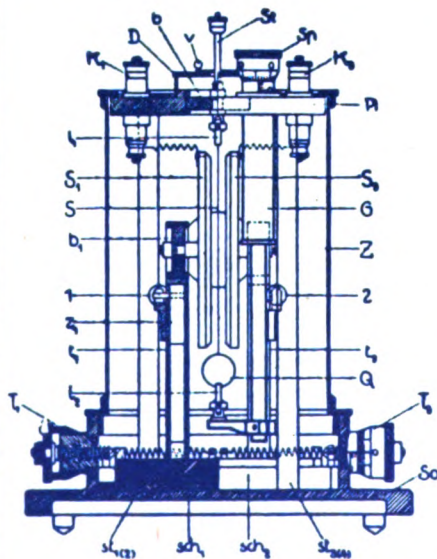
VIII und 280 Seiten. 8°. 1929

Brosch. 21 M., Ganzleinen 22.50 M.

VERLAG S. HIRZEL, LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 3

1. Februar 1930

Redaktionsschluß für Nr. 5 am 10. Februar 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Hönl u. C. Eckart, Grundzüge und Ergebnisse der Wellenmechanik. Mit Tafel I. S. 89.

Originalmitteilungen:

C. Lanczos, Dirac's wellenmechanische Theorie des Elektrons und ihre feldtheoretische Ausgestaltung. S. 120.

B. N. Finkelstein, Über die Zähigkeit der Elektrolytlösungen. S. 130.

A. K. Das und K. Wölcken, Über Versuche mit dem Elektronenzählrohr. S. 136.

B. Lange, Über eine neue Art von Photozellen. S. 139.

K. Siebertz, Über die Anregungsfunktion des Quecksilber-Stoßleuchtens. S. 141.

P. Debye, Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen. (Nach Versuchen mit L. Bewilogua und F. Ehrhardt.) S. 142.

Besprechungen:

K. E. Müller-Lübeck, Der Quecksilberdampf-Gleichrichter. 2. Band. S. 142.

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik. I. Bd. 1. u. 2. Teil. S. 143.

Th. Pöschl, Mechanik der nichtstarrten Körper. S. 143.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 31: Radium und Isotope. S. 144.

A. Harnack, Angewandte Differential- und Integralrechnung. S. 144.

J. Plassmann, Himmelsalmanach für das Jahr 1930. S. 144.

J. M. Kolthof, Die Maßanalyse. 2. Teil. S. 144.

G. Hoheisel, Partielle Differentialgleichungen. S. 144.

Personalien. S. 144.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Grundzüge und Ergebnisse der Wellenmechanik.

Von H. Hönl und C. Eckart.

Mit Tafel I.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

I. Abschnitt. de Brogliesche Wellen und die Schrödingersche Theorie.

- § 1. de Brogliesche Wellen.
- § 2. Strahlenoptik und klassische Mechanik.
- § 3. Die Schrödingersche Wellengleichung. Quantisierung als Eigenwertproblem.
- § 4. Orthogonalität und Normierung der Eigenfunktionen.
- § 5. Schwingungsgleichung für nicht-konservative Systeme. Erhaltungssätze. Relativität.

II. Abschnitt. Beispiele für Eigenwerte und Eigenfunktionen (Termberechnung).

- § 1. Harmonischer Oszillator.
- § 2. Wasserstoffatom (Keplerproblem).
 - a) Nicht-relativistisches H-Atom (und Rotator mit freier Achse).
 - b) Relativistisches H-Atom.
 - c) Mitbewegung des Kernes.

III. Abschnitt. Störungstheorie.

- § 1. Allgemeine Ansätze (Methode der Variation der Konstanten).
- § 2. Anwendung auf Stark-Effekt und Zeeman-Effekt.
- § 3. Resonanzentartung. Heliumatom. Homöopolare chemische Bindung.

IV. Abschnitt. Schrödingers elektrodynamische Deutung der Wellen. Intensität von Spektrallinien.

- § 1. Allgemeine Ansätze.

§ 2. Beispiele. Auswahl- und Intensitätsregeln.

- a) Linearer harmonischer Oszillator.
- b) Auswahlregeln für azimutale und magnetische Quantenzahl. Intensitäten beim Zeeman-Effekt.

§ 3. Schrödingers Ansätze bei mehreren Elektronen (He-Atom).

V. Abschnitt. Statistische Deutung der Wellen.

- § 1. Kritik der Schrödingerschen Deutung. Vorbereitendes zur statistischen Deutung der Wellen („Wellenpakete“).
- § 2. Die statistische Deutung von $\psi\bar{\psi}$.
- § 3. Zusammenhang der statistischen Quantentheorie mit dem Experiment. Die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation.
- § 4. Ausdehnung der Statistik auf die Impulsverteilung.
- § 5. Atom im Strahlungsfeld.

VI. Abschnitt (Anhang). Das Verhältnis von Wellen- und Matrizenmechanik.

Einleitung.

Durch die Entwicklung der Quantentheorie ist das physikalische Weltbild in bedeutsamer Weise erweitert worden. Die Auffassung von der atomistischen Struktur der Materie ist zu allen Zeiten von Naturforschern und Philosophen vertreten worden, gegen Ende des vorigen Jahrhunderts aber zur physikalischen Gewißheit geworden (Kinetische Theorie der Materie, Elektronentheorie). Daneben hat sich mit dem Fortschreiten der physikalischen Erkenntnis immer deutlicher eine bestimmte Anschauung über das Wesen des Lichtes herausgebildet. Seit den

klassischen Untersuchungen von Huygens, Young und Fresnel konnte es nicht mehr zweifelhaft sein, daß der Ausbreitung des Lichts ein kontinuierlicher Wellenvorgang entspreche, durch welchen sich die für das Licht so charakteristischen Interferenz- und Beugungserscheinungen beschreiben lassen (Wellentheorie des Lichts). H. Hertz konnte endlich durch das Experiment den Nachweis erbringen, daß die angenommene Wellenbewegung des Lichts elektromagnetischer Natur sei, indem er zeigte, daß rasch oszillierende elektromagnetische Felder dieselben Gesetze befolgen wie die Lichtbewegung und damit eine schon von J. C. Maxwell im Zusammenhang mit seiner Theorie der elektrodynamischen Vorgänge ausgesprochene Vermutung bestätigen (Elektromagnetische Lichttheorie). Das in seinen Zuständen kontinuierlich veränderliche elektromagnetische Feld, welches im besondern die Lichtbewegung in sich begreift, einerseits und die diskreten elektrisch geladenen atomistischen Elementarteilchen der Materie, die Elektronen und Protonen, durch deren räumliche Verteilung und Bewegungen die Zustände des Feldes erregt werden und auf welche das Feld wieder zurückwirkt (Elektronentheorie von H. A. Lorentz), andererseits bilden in einem fortgeschrittenen Stadium die Grundlagen des eigentlich „klassischen“ Weltbildes der Physik, welches erst durch die jüngste Entwicklung erschüttelt worden ist.

Was die Quantentheorie in den letzten Jahren diesem Bilde an charakteristischen anschaulichen Zügen hinzugefügt hat, läßt sich kurz dahin zusammenfassen: Man hat beim Lichte zu dem undulatorischen den quantenhaft korpuskularen, bei der Materie zu dem korpuskularen den undulatorischen Charakter hinzuentdeckt. Es scheint sich in dieser Erkenntnis ein völliger Dualismus auszusprechen, derart, daß sowohl beim Lichte wie bei der Materie sich je nach den Bedingungen, unter denen man Experimente anstellt, bald der undulatorische, bald der korpuskulare Charakter des Phänomens offenbart.

Was das Licht betrifft, so ist man auf die Vorstellung korpuskularer Lichtatome oder „Lichtquanten“ ursprünglich beim quantitativen Studium des Photo-Effekts und des inversen Phänomens, der Erregung sekundärer Röntgenstrahlung durch primäre Elektronenstrahlung (Röntgenröhre, Bremsspektrum mit scharfer Grenzfrequenz), geführt worden. Das Einsteinsche lichtelektrische Gesetz¹⁾ $\frac{m}{2} v^2 = U$ $= h \nu$, welches den Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie $\frac{m}{2} v^2$ eines photoelektrisch

ausgelösten Elektrons und der Frequenz ν der einfallenden Röntgenstrahlung quantitativ bestimmt (h Plancksche Konstante, U Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Metall) schien kaum eine andere Deutung zuzulassen, als daß die Energie des Strahlungsfeldes in Quanten der Größe $h \nu$ konzentriert ist, welche von den locker gebundenen Elektronen der Atome aufgenommen wird und als deren kinetische Energie zum Vorschein kommt. Diese Vorstellung wurde später von Einstein²⁾ durch theoretische Überlegungen sowohl weiter gestützt, als auch dahin ergänzt, daß ein Lichtquant der Energie $h \nu$ auch einen Impuls von der Größe $\frac{h \nu}{c}$ (c = Lichtgeschwindigkeit) besitzt. Als

eine anschauliche Bestätigung dieser Hypothese möge hier nur der Compton-Effekt erwähnt werden, bei welchem sich die Frequenzänderung von Röntgenlicht, das an freien (oder locker gebundenen) Elektronen gestreut wird, in ihrer Abhängigkeit vom Streuwinkel allein aus den Einsteinschen korpuskulartheoretischen Ansätzen bei Anwendung der Erhaltungssätze für Energie und Impuls auf das System: Elektron + Lichtquant ergibt³⁾.

Die Hypothese andererseits, daß einer bewegten materiellen Korpuskel ein Wellenvorgang zuzuordnen sei (Materiewellen), ist erstmalig von L. de Broglie⁴⁾ in dessen Theses ausgesprochen worden und bildet die anschauliche Grundlage der Wellenmechanik. Die Fig. 1 zeigen erste sinnfällige experimentelle Beweise für diese Hypothese in zwei Aufnahmen von Elektronenbeugungen durch G. P. Thomson⁵⁾, welche entstehen, wenn Kathodenstrahlen von 26–30 KV dünne Folien von Gold und Celluloid durchsetzen. Die den Elektronengeschwindigkeiten entsprechenden Wellenlängen (vgl. Abschn. I) betragen etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{11}$ Å. Die Aufnahmen entsprechen ganz den Debye-Scherrer Ringen von Röntgenstrahlen derselben Wellenlänge. Ähnliche Interferenzerscheinungen, welche mit den Laue-Interferenzen korrespondieren, sind schon etwas früher von Davisson und Germer⁶⁾ beim Auffallen langsamerer Kathodenstrahlen (etwa 200 Volt) auf Einnickelkristalle beobachtet worden. Aus jüngerer Zeit sind ferner Experimente dieser Art von Rupp⁷⁾ und Kikuchi⁸⁾, sowie neuestens von Wierl⁹⁾, zu erwähnen. Fig. 2 zeigt eine schöne Aufnahme von Kikuchi an Glimmerblättchen, wobei man bei wachsender Dicke des Blättchens alle Übergänge von den Interferenzen eines Flächengitters zu den Laue-Interferenzen des Raumgitters experimentell verfolgen kann. Diese Erfahrungen gehören heute zu den grundlegenden experimentellen Tatsachen.

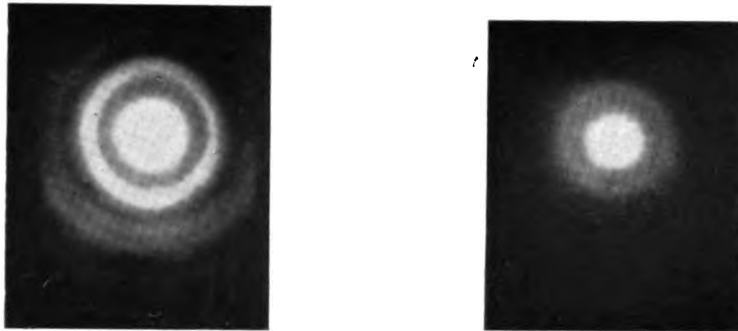


Fig. 1.
Beugungsbilder von G. P. Thomson:
Elektronenstrahlen nach dem Durchgang durch Metallfolien, links Gold, rechts Celluloid.

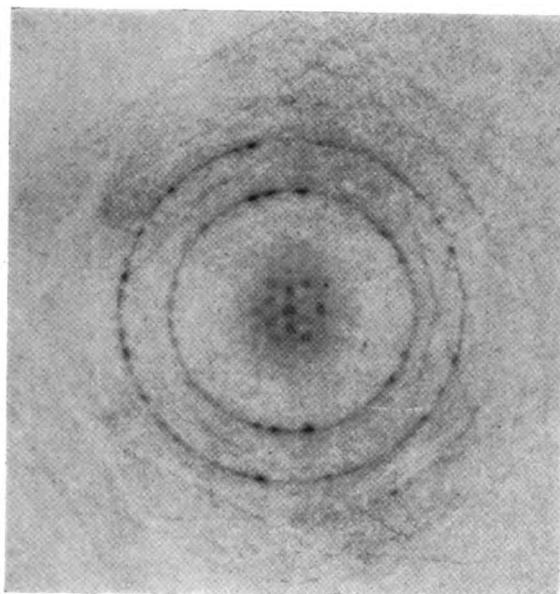


Fig. 2.
Beugungsbild von S. Kikucki:
Elektronenstrahlen nach dem Durchgang durch Glimmerblättchen.

Gegenstand dieses Berichtes ist die Entwicklung der Vorstellungen über die Materiewellen und deren Verhältnis zur korpuskularen Auffassung der Materie in ihren wesentlichen Grundzügen (Quantenmechanik), während wir auf die Lichtwellen bzw. Lichtkorpuskeln nur gelegentlich zur Erläuterung der Analogie zwischen Optik und Mechanik eingehen werden. — In bezug auf die prinzipielle Auffassung der Quantenmechanik dürfte wohl gegenwärtig ein gewisser Abschluß erreicht sein. Es muß zunächst, wie allgemein bekannt, hervorgehoben werden, daß der Formalismus der heutigen Quantenmechanik historisch nicht unmittelbar an die Vorstellung von Materiewellen anknüpft (de Broglie, Schrödinger), sondern daß daneben eine andere immanente Entwicklungslinie einhergeht, welche von der klassischen Punktmechanik über die frühere (heute vielfach als „halbklassisch“ bezeichnete) Quantentheorie zur modernen Quantenmechanik führt (Heisenberg, matrizentheoretische Formulierung der Quantenmechanik); wir werden auf diese letztere Formulierung der Quantenmechanik und ihr Verhältnis zur Wellenmechanik hier nur anhangsweise zu sprechen kommen (Abschnitt VI). Eine Versöhnung der verschiedenen, so extrem wie möglich scheinenden Tendenzen dürfte erst die statistische Auffassung der Quantenmechanik herbeigeführt haben (M. Born, W. Pauli, P. Jordan), welche vor allem den genannten Dualismus von Wellen und Korpuskeln voll zur Geltung bringt (Abschn. V). Die schwierigeren heute noch vielfach ungelösten Fragen der Wechselwirkung der Materie mit dem Strahlungsfeld konnten nur gestreift werden (Abschn. V, § 5); ebenso konnten die in der Diracschen Theorie des magnetischen Elektrons enthaltene Erweiterung der Quantentheorie sowie die Probleme der Quantisierung der Wellenfelder (Überquantelung, Dirac, Heisenberg und Pauli) im Rahmen des gegenwärtigen Berichtes keine Aufnahme mehr finden.

I. Abschnitt.

de Brogliesche Wellen und die Schrödingersche Theorie.

§ 1. de Brogliesche Wellen⁴⁾.

Nach der kühnen Hypothese von de Broglie ist mit jedem Elementarteilchen der Materie, Elektron und Proton, ein Schwingungsvorgang (phenomène periodique) verknüpft, dessen Frequenz ν_0 sich zunächst für ein ruhendes Teilchen dadurch ergibt, daß man die relativistische Ruhenergie mc^2 der durch die Analogie zu den Lichtquanten nahegelegten quantentheoretischen Ener-

giegröße $h\nu_0$ gleichsetzt:

$$h\nu_0 = mc^2. \quad (1)$$

Die Natur des Schwingungsvorganges bleibt zunächst völlig im Dunkeln; es werde nur vorausgesetzt, daß dieser im ganzen Raume — soweit überhaupt verfolgbar — rein periodisch in der Zeit und synchron erfolgt, also analytisch gemäß einem Ausdruck

$$ae^{2\pi i\nu_0 t_0} = ae^{2\pi i \frac{mc^2}{h} t_0}, \quad (2)$$

wobei t_0 die Zeitkoordinate in demjenigen Koordinatensystem K_0 bedeutet, in bezug auf welches das Teilchen ruht, und in den Amplitudenfaktor a die eventuelle Abhängigkeit des Schwingungsvorganges von den Raumkoordinaten x, y, z zusammengefaßt sein möge.

Aus dieser Annahme ergeben sich bei Anwendung der Relativitätskinematik sogleich einige wichtige Konsequenzen. Geht man zu einem Koordinatensystem K über, in welchem sich das Teilchen längs der positiven x -Achse mit der Geschwindigkeit v bewegt, so wird nach den kinematischen Gesetzen der Relativitätstheorie

$$t_0 = \frac{t - \frac{v}{c^2} x}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}, \quad (3)$$

wo t und x Zeit- und Raumkoordinate in K bedeuten. Einsetzen von (3) in (2) ergibt:

$$a \cdot \exp \left\{ 2\pi i \frac{mc^2}{h} \left(\frac{t - \frac{v}{c^2} x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right) \right\} = a \cdot e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{x}{w} \right)}, \quad (4)$$

wobei

$$\nu = \frac{mc^2}{h\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad w = \frac{c^2}{v}. \quad (5)$$

Der Ausdruck (4) besagt, daß in bezug auf K eine fortschreitende Wellenbewegung vorhanden ist, deren Frequenz ν und Phasengeschwindigkeit w durch (5) gegeben sind. Einem bewegten Teilchen ist demnach eine fortschreitende Phasenwelle zuzuordnen.

Energie E und Impuls p sind nach der relativistischen Punktmechanik durch

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad p = \frac{mv}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (6)$$

gegeben. Führt man diese Größen ein, so können wir statt (5) in relativistisch-invarianter Weise schreiben:

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad w = \frac{E}{p}, \quad (7a, b)$$

wozu noch der Ausdruck für die Wellenlänge λ

der de Broglie-Welle kommt:

$$\lambda = \frac{w}{\nu} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \beta^2} = \frac{h}{p}. \quad (7c)$$

Die Gl. (7a, b, c) stellen den Zusammenhang zwischen den korpuskular- und wellentheoretischen Bestimmungstücken der geradlinig-gleichförmigen Bewegung eines Elementarteilchens her. (Derselbe Zusammenhang besteht übrigens auch für Lichtquanten: aus $E = h\nu$ und $p = \frac{h\nu}{c}$ ergibt sich $w = c$ und $\lambda = \frac{c}{\nu}$.)

Die einer empirischen Prüfung allein unmittelbar zugängliche Gl. (7c) darf durch die in der Einleitung erwähnten Versuche als hinreichend gesichert gelten. Für empirische Zwecke genügt es übrigens, die relativistische Impulsgröße p , Gl. (6) in (7c), durch die klassische $p_{\text{klass.}} = mv$ zu approximieren; dann wird

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p_{\text{klass.}}} \quad (7c')$$

In kinematischer Hinsicht ist bemerkenswert, daß sich die Phasengeschwindigkeit w nach (5) als Überlichtgeschwindigkeit ergibt. Es ist aber aus der Optik dispergierender Medien bekannt, daß in diesem Umstand noch kein Widerspruch gegen das Relativitätsprinzip zu erblicken ist. Ferner folgt aus den beiden Gln (5), daß u von ν abhängig ist:

$$w = \frac{c\nu}{\sqrt{\nu^2 - \nu_0^2}}. \quad (8)$$

Wir werden daher auch bei den Materiewellen von „Dispersion“ sprechen können. Gehen wir von der Phasengeschwindigkeit u zur Gruppengeschwindigkeit g über, d. h. derjenigen Geschwindigkeit, mit der sich eine Gruppe nicht ganz monochromatischer, einem infinitesimalen Frequenzbereich $d\nu$ (dem hier ein Geschwindigkeitsbereich der Korpuskeln dv entspricht) angehörender Wellen fortpflanzt, so gilt nach Definition der Gruppengeschwindigkeit (7a), (7b) und (6) der einfache Zusammenhang:

$$g = \frac{d\nu}{d\left(\frac{1}{\lambda}\right)} = \frac{dE}{dp} = \frac{dE}{dv} : \frac{dp}{dv} = v. \quad (9)$$

Eine Gruppe von de Broglie-Wellen, deren Frequenzen nahe benachbart sind, schreitet also mit derselben Geschwindigkeit wie das Teilchen fort. (Wegen der physikalischen Deutung der Wellengruppen vgl. Abschnitt V.)

Es möchte nach den bisherigen Erörterungen den Anschein haben, als ob die Existenz der de Broglieschen Wellen an die Gültigkeit der (speziellen) Relativitätstheorie geknüpft sei. In-

dessen läßt sich die Theorie der de Broglie-Wellen (und damit der Wellenmechanik) auch unabhängig vom Relativitätsprinzip entwickeln, wenngleich weniger zwangsläufig. Wenn wir in den erhaltenen Formeln den Übergang zur nicht-relativistischen Mechanik formal dadurch vollziehen, daß wir (6) durch

$$E = \frac{m}{2} v^2, \quad p = mv \quad (6')$$

ersetzen, so macht sich vor allem der Umstand bemerkbar, daß die Energiekonstante in der relativistischen und nicht-relativistischen Mechanik im Grenzfalle kleiner Geschwindigkeiten um den Betrag mc^2 verschieden ist. Dies hat nach Gl. (7) und (7a) zur Folge, daß sich beim Übergang von der relativistischen zur nicht-relativistischen Mechanik die zeitlichen und raumzeitlichen Bestimmungstücke ν und u der de Broglie-Welle unstetig ändern und sich nur die räumliche Größe λ stetig verhält, welche allein unmittelbar meßbar ist (vgl. Einl.). Dagegen gilt das Resultat (9) in der nicht-relativistischen Mechanik gleichermaßen. Da für die folgenden Betrachtungen wesentlich die räumlichen Bestimmungstücke maßgebend sein werden (Konfigurationsraum!), so werden wir im folgenden die Gesetze der gewöhnlichen nicht relativistischen Punktmechanik zugrunde legen und erst in § 5 dieses Abschnittes auf die relativistische Verallgemeinerung der Theorie wieder zurückkommen.

§ 2. Strahlenoptik und klassische Mechanik.

1. An die Überlegungen des § 1 unmittelbar anschließend erhebt sich die Frage: Wie ist die Zuordnung von Welle und Korpuskel allgemein vorzunehmen, wenn wir von der kräftefreien Bewegung zur Bewegung in einem beliebigen Kraftfeld übergehen? Es ist naheliegend, für diesen Zusammenhang die Gl. (7a) und (7b) direkt zu übernehmen, in (7b) aber die aus

$$E = \frac{m}{2} v^2 + V(x, y, z) \quad (10)$$

(V = Potentialfunktion) hervorgehende Impulsrelation

$$p = \sqrt{2m(E - V)} \quad (11)$$

zu substituieren. Die so erhaltenen Gleichungen

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad w = \frac{c}{\sqrt{2m(E - V)}} \quad (12)$$

enthalten dann die charakteristischen Bestimmungstücke der Wellenoptik eines inhomogenen (und zugleich dispergierenden) Mediums.

Wir machen deshalb für die Wellenausbreitung ψ den aus der Optik inhomogener Medien bekannten Ansatz

$$\psi = e^{i\Theta}, \quad \Theta = 2\pi\nu t + \varphi(x, y, z) + \delta, \quad (13a, b)$$

wobei $\Theta = \text{const}$ die Gleichung der im Medium fortschreitenden Flächen konstanter Phase, $\varphi = \text{const}$ die Schar der im Medium festliegenden „Wellenflächen“ darstellt. Als Ausdruck des Huygensschen Prinzips der Elementarwellen gilt dann:

$$|\text{grad } \varphi| = \frac{2\pi\nu}{w}, \quad (14)$$

oder nach Substitution von (12)

$$(\text{grad } \varphi)^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V). \quad (15)$$

Es scheint aussichtsreich, in den Gln. (12), (13) und (15) die gesuchten Zuordnungen zwischen korpuskularer und wellentheoretischer Mechanik zu erblicken.

Damit werden wir aber auf längst bekannte Zusammenhänge zwischen Optik und Mechanik geführt⁶⁾. W. R. Hamilton hat sie vor etwa einem Jahrhundert als erster bemerkt und auf sie eine für die weitere Entwicklung der Mechanik bedeutsame Integrationstheorie der dynamischen Differentialgleichungen gegründet. Dieser liegt die Idee zugrunde, die Mechanik als eine Strahlenoptik eines geeigneten Mediums in einem (nach Maßgabe der Freiheitsgrade des Systems) mehrdimensionellen Raume (von eventuell nicht euklidischer Struktur) aufzufassen und sie ist analytisch nichts anderes als eine allgemeine Formulierung der in physikalischer Hinsicht wohlbekannten Beziehung zwischen Lichtstrahl und Lichtwelle.

Im Mittelpunkt der Hamiltonschen Theorie steht die „Wirkungsfunktion“ W und die „charakteristische Funktion“ S (auch Eikonal genannt), von denen sich zeigen läßt, daß sie bis auf einen universellen Faktor mit Θ und φ übereinstimmen. W ist das Zeitintegral der Lagrangeschen Funktion L längs der Bahnkurve des Massenpunktes:

$$W = \int_{Q_0, t_0}^{Q, t} L dt, \quad L = T - V. \quad (16)$$

Die dynamischen Bewegungsgleichungen ergeben sich dann bekanntlich aus dem „Hamiltonschen Prinzip der kleinsten Wirkung“ $\delta W = 0$ bei vorgegebener Anfangs- und Endkonfiguration Q_0 und Q zu den vorgegebenen Zeiten t_0 und t . Führt man die Integration nach t unter Berücksichtigung des Energiesatzes

$$T + V = E = \text{const.} \quad (17)$$

aus (T = kinetische Energie), so ergibt sich nach (16) und (17)

$$W = \int_{Q_0}^Q 2T dt - E(t - t_0),$$

oder mit

$$S = \int_{Q_0}^Q 2T dq: \quad (18)$$

$$W = -E(t - t_0) + S(q_i), \quad (19)$$

S hängt im Gegensatz zu W nicht mehr von t , sondern nur noch von den Konfigurationskoordinaten q_i ab. Es läßt sich also Gl. (19) mit Gl. (13b) formal in Übereinstimmung bringen, wenn wir unter Beachtung der Frequenzbedingung $E = h\nu$

$$W = -\frac{h}{2\pi}\Theta, \quad S = -\frac{h}{2\pi}\varphi \quad (20)$$

setzen und das Glied $E t_0$ in die unbestimmte Phase δ mit aufnehmen. Nach der Hamiltonschen Theorie leiten sich nun die zu den q_i kanonisch konjugierten Impulskomponenten p_i gemäß

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i} \quad (21)$$

aus der als bekannt vorauszusetzenden Funktion S ab, was die anschauliche Bedeutung hat, daß die Systembahnen die Flächenschar $S = \text{const}$ orthogonal durchsetzen, sich also zu diesen wie Lichtstrahlen zu den zugehörigen Wellenflächen verhalten. Aber auch das Gesetz, von dem die charakteristische Funktion beherrscht wird, stimmt mit demjenigen für die Wellenflächen, Gl. (15), überein. Faßt man die linke Seite der Energiegleichung (17) als Funktion der Impulse p_i und Koordination q_i auf (Hamiltonsche Funktion $H(p_i, q_i)$) und trägt p_i gemäß (21) ein, so erhält man die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung (in der klassischen Mechanik von erster Ordnung und vom zweiten Grade):

$$H\left(\frac{\partial S}{\partial q_i}, q_i\right) = E. \quad (22)$$

Sie lautet für einen freien, Potentialkräften unterworfenen Massenpunkt, für welchen

$$H = \frac{1}{2m}(\dot{p}_x^2 + \dot{p}_y^2 + \dot{p}_z^2) + V(x, y, z)$$

zu setzen ist:

$$\frac{1}{2m}\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2\right\} + V(x, y, z) = E, \quad (23)$$

was nach (20) mit (15) übereinstimmt. Analog ergibt sich, daß das aus $\delta W = 0$ ableitbare Variationsprinzip $\delta S = 0$ (Mauvertuissches Prinzip) dem Fermatschen Prinzip der schnellsten Ankunft in der Wellenoptik äquivalent ist.

2. de Broglie verfolgte nun den Gedanken, anknüpfend an die Zusammenhänge zwischen Optik und Mechanik die für die Quantentheorie fundamentale Tatsache der Existenz stationärer Zustände der Atome wellentheoretisch zu deuten. Faßt man den Fall einer einfach geschlossenen periodischen Bahn (z. B. die nicht-relativistische Keplerbewegung des Wasserstoffatoms) ins Auge, so kehrt der dieser Kurve entsprechende Strahl in sich selbst zurück. Da nun die zu einem bestimmten mechanischen Impuls gehörige Wellenlänge durch (7c') gegeben ist und daher einer beschleunigten Bewegung im allgemeinen eine örtlich variable Wellenlänge entspricht, so wird der Strahl nur für eine diskrete Mannigfaltigkeit periodischer Bahnen mit gleicher Phase in den Ausgangspunkt zurückkehren (oder mit sich selbst in „Resonanz“ sein). Der diskreten Bahn- bzw. Strahlmannigfaltigkeit, bei welcher dies der Fall ist, entspricht dann nach de Broglie die Mannigfaltigkeit der stationären Zustände des mechanischen Systems. Die „Quantenbedingung“ lautet demnach: Unter einer Mannigfaltigkeit periodischer Bewegungen sind diejenigen stationär, für welche eine ganze Anzahl von Wellenlängen auf die Länge eines Umlaufes entfallen. Sei ds ein infinitesimales Bahnelement des Umlaufs, so ist nach (7c') die Anzahl der Wellenlängen längs ds , wenn p_x, p_y, p_z die Komponenten von p bezeichnen:

$$\frac{ds}{\lambda} = \frac{p}{h} ds = \frac{1}{h} (p_x dx + p_y dy + p_z dz)$$

und die Quantenbedingung wird:

$$\oint (p_x dx + p_y dy + p_z dz) = n h, \quad (24)$$

($n = 1, 2, \dots$)

wobei das Integral über einen geschlossenen Umlauf in der Bahnkurve zu erstrecken ist. Dies ist die Bohr-Sommerfeldsche Quantenbedingung für entartete Systeme („entartet“ entsprechend der Tatsache des Auftretens einer einzigen Periode bei drei Freiheitsgraden) und genügt im Falle der Entartung für die Termberechnung⁷⁾. Ist das System aber nur bedingt (oder quasi-) periodisch, so kann diese Betrachtung in geeigneter Weise abgeändert werden und führt dann in plausibler Weise zu der Sommerfeld-Wilson-Epsteinschen Quantenbedingung⁷⁾

$$\oint p_i dq_i = n_i h, \quad (25)$$

wobei die p_i, q_i kanonische „Separationsvariablen“ bedeuten. Es soll jedoch dieser Gedankengang hier nicht weiter verfolgt, sondern die Sommerfeld-Epsteinsche Bedingung (25)

noch unter einem etwas andern Gesichtspunkt verständlich gemacht werden.

Die charakteristische Funktion S ist nach (18) für einen bedingt periodischen Bewegungsvorgang eine unendlich vieldeutige Funktion der Separationskoordinaten q_i . Da nach der Bedeutung der Separationskoordinaten

$$S(q_1, q_2, q_3) = S_1(q_1) + S_2(q_2) + S_3(q_3)$$

ist und sich S_i nach Umlauf einer Quasiperiode der Koordinate q_i um

$$J_i = \oint p_i dq_i$$

geändert hat, so wird demnach der Wertevorrat der Funktion S durch

$$S = S_0 + k_1 J_1 + k_2 J_2 + k_3 J_3$$

gegeben, wenn S_0 einen bestimmten Zweig der Funktion S bezeichnet und k_1, k_2, k_3 entsprechend der Anzahl der Umläufe ganze Zahlen sind. Es steht aber die Funktion S nach (20) und (13a, b) in engstem Zusammenhange mit der de Broglieschen Wellenfunktion ψ . Überträgt man daher das „Prinzip der Resonanz“ der de Broglieschen Wellen von den Bahnen auf die erzeugende Funktion S , so wird man fordern, daß, indem man $\psi = u \cdot e^{2\pi i \cdot S/h}$ setzt, die Funktion

$$u = e^{\frac{2\pi i}{h} S} = e^{\frac{2\pi i}{h} [S_1(q_1) + S_2(q_2) + S_3(q_3)]} \quad (26)$$

nach Umlauf einer Quasiperiode der Variablen q zu ihrem Anfangswert zurückkehrt. (u wird dann bei „Librationskoordinaten“ eine zweideutige, bei „zyklischen Koordinaten“ eine eindeutige Funktion der q_i .) Als hinreichende und notwendige Bedingung hierfür ergibt sich die Sommerfeld-Epsteinsche Quantisierungsregel (25). Wenngleich also diese Formulierung des Quantenproblems (de Broglie⁴⁾, Brillouin⁸⁾) nicht über die Bohr-Sommerfeldsche Theorie und die bekannten Schwierigkeiten derselben hinausführt, so liegt doch ein entscheidender Schritt darin, daß gegenüber dem Bahnbegriff eines korpuskularen Teilchens eine physikalische Zustandsgröße ψ , welche mit den mechanischen Größen E und S verknüpft ist, physikalische Bedeutung gewinnt, was unmittelbar zu den Ideen Schrödingers überleitet*).

3. Schließlich wollen wir noch den Fall ins Auge fassen, daß es sich im Sinne der Punktmechanik um ein konservatives System von N Massenpunkten mit im allgemeinen ungleichen

*) Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen der früheren Theorie für die Zwecke der Wellenmechanik, welche von ähnlichen Überlegungen ihren Ausgang nimmt, rührt von G. Wentzel⁸⁾, worauf jedoch hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Massen $m_1, m_2, \dots, m_N$ handelt. Die Hamiltonsche Funktion dieses Systems ist bei Zugrundelegung von Kartesischen Koordinaten:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} p_i^2 + V(q_i). \quad (27)$$

Auch für diesen Fall läßt sich die Huygenssche Konstruktion der Elementarwellen durchführen, jedoch in einem abstrakten Raume der Dimensionszahl $3N$; auch sind die Elementarwellen nicht mehr Kugelwellen, können jedoch in solche übergeführt werden, wenn man zu einem affin-transformierten Raume übergeht, dessen Linien-element durch

$$ds^2 = \sum_i m_i ds_i^2, \quad ds_i^2 = dx_i^2 + dy_i^2 + dz_i^2 \quad (28)$$

gegeben ist. In diesem Raume, „Konfigurations-“ oder „ q -Raum“ genannt, lassen sich nun Flächen, räumliche Abstände, Orthogonalität, Geschwindigkeiten in analoger Weise wie im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume definieren. An Stelle von Gl. (15) tritt dann insbesondere

$$(\text{grad}' \psi)^2 = \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \quad (29)$$

(wobei der Akzent bei grad auf die Maßbestimmung (28) hindeuten soll), was auch hier der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung (22) äquivalent ist. Es bietet demnach keine prinzipiellen Schwierigkeiten, alle auf die de Broglieschen Wellen bezüglichen Überlegungen auch auf den Fall eines Systems von beliebig vielen Freiheitsgraden zu übertragen; nur ist es, insbesondere im Hinblick auf die später vorzunehmende physikalische Deutung der Wellen, von Wichtigkeit, zu beachten, daß dieser Wellenvorgang nicht (wie z. B. die elektromagnetischen Wellen) im wirklichen dreidimensionalen Raume, sondern in einem abstrakten Konfigurationsraume definiert sind.

§ 3. Die Schrödingersche Wellengleichung, Quantisierung als Eigenwertproblem⁹⁾.

1. Es war Hamiltons Entdeckung gewesen, daß sich die an der korpuskularen Erscheinungsform der materiellen Körper entwickelten mechanischen Gesetze auch in ein wellentheoretisches Gewand kleiden lassen. Dabei bestand für Hamilton die Analogie allerdings nur zu der wellentheoretischen Darstellung der geometrischen oder Strahlenoptik, nicht zu der feineren Wellenoptik, welche auch den Interferenz- und Beugungserscheinungen Rechnung trägt. Es sollte nahezu ein Jahrhundert vergehen, bis sich in

den Händen von E. Schrödinger diese Analogie zwischen Optik und Mechanik zu voller physikalischer Fruchtbarkeit entfaltete. Wir wissen, daß die gewöhnliche klassische Mechanik nicht ausreicht, den Quantenphänomenen, insbesondere der Tatsache stationärer Zustände, Rechnung zu tragen. Es war nun Schrödingers entscheidender Gedanke, daß dieses Versagen der klassischen Mechanik eine analoge Ursache besitzt, wie das Versagen der Strahlenoptik den Interferenz- und Beugungserscheinungen des Lichts gegenüber. Daher ergibt sich die Aufgabe, die in § 2 dargestellte Analogie zwischen Optik und Mechanik derart zu erweitern, daß diese nicht allein hinsichtlich der Strahlenoptik, sondern auch hinsichtlich der eigentlichen („physikalischen“) Wellenoptik besteht. Die Strahlenoptik knüpft an die Huygenssche Konstruktion der Elementarwellen an, ihr liegt eine Wellengleichung erster Ordnung und zweiten Grades

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{1}{w^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2 = 0 \quad (30)$$

für die optische Erregung ψ zugrunde. Dem entspricht, wie wir sahen, auf Seiten der Mechanik die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung (23) für S (von derselben Ordnung und demselben Grade). Die physikalische oder Wellenoptik dagegen knüpft an die Wellengleichung zweiter Ordnung und ersten Grades an:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{w^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0, \quad (31)$$

in welcher Gl. (30) als Grenzfall enthalten ist (vgl. z. B. Debye¹⁰⁾). Die de Brogliesche Wellenmechanik geht von dem Huygensschen Prinzip in der Gestalt (30) aus; dieses ist aber nur anwendbar, wenn die de Brogliesche Wellenlänge λ sehr klein ist gegenüber den Dimensionen des Systems. Für die Mikromechanik des Atoms hat man dagegen mit Schrödinger an die allgemeinere Wellengleichung (31) anzuknüpfen. Macht man auch hier für ψ den Ansatz einer in der Zeit rein periodischen Schwingung mit der Frequenz $\nu = E/h$.

$$\psi = u e^{2\pi i \nu t} = u e^{\frac{2\pi i}{h} E t} \quad (32)$$

und geht mit den Ansätzen (12) in (31) ein, so erhält man für die Raumbfunktion u die fundamentale Schrödingersche Differentialgleichung („Wellen“- oder „Amplitudengleichung“):

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) u = 0, \quad (33)$$

welche die Grundlage der Wellenmechanik im einfachsten Falle (Einkörperproblem, konservative Kräfte) bildet.

Die Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung (33) stellt in mathematischer Hinsicht ein Eigenwertproblem dar. Fragt man nämlich nach denjenigen Lösungen u , welche wie es von einer physikalischen Größe zu verlangen ist im ganzen (Konfigurations-)Raume eindeutig, endlich und stetig sind, und insbesondere im Unendlichen endlich bleiben bzw. verschwinden, so ergibt sich nach bekannten mathematischen Sätzen, daß solche Lösungen im allgemeinen nur für eine diskrete oder in gewissen Intervallen kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Werten des Energieparameters E existieren. Diese ausgezeichneten Werte, die im Falle der Differentialgleichung (33) alle reell sind, heißen „Eigenwerte“, ihre Gesamtheit ist das mathematische „Spektrum“; die zu den Eigenwerten gehörigen, den genannten Forderungen genügenden Funktionen werden „Eigenfunktionen“ genannt. Es war naheliegend, anzunehmen, daß das physikalische Termspektrum mit dem mathematischen Spektrum der zugehörigen Differentialgleichung (33) übereinstimmt. Die Durchführung der Rechnung bei einfachen Beispielen und vor allem beim Wasserstoffatom hat diese Annahme völlig bestätigt. Zugleich ergaben sich Abweichungen gegenüber den Ergebnissen der früheren Quantentheorie (vgl. Abschn. II). Dabei ist es besonders bemerkenswert, daß von eigentlichen „Quantenbedingungen“ gar nicht mehr die Rede ist. Das ganze Termspektrum ist gewissermaßen in Gl. (33) bereits latent enthalten, wie der Titel der Schrödingerschen Abhandlungsreihe in den Ann. d. Phys. andeutet: „Quantisierung als Eigenwertproblem.“

2. Auch für die Schrödingersche Wellengleichung (33) soll die Verallgemeinerung für ein konservatives System von N Massenpunkten vorgenommen werden. Zum Grenzfall der klassischen Mechanik übergehend lautet die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung, Gl. (22):

$$H\left(\frac{\partial S}{\partial q_i}, q_i\right) = E.$$

Andererseits kann die Schrödingergleichung (33) formal in die Form gebracht werden (wir setzen mit Absicht ψ statt u , s. unten § 5):

$$H\left(\pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i}, q_i\right) \psi = E \psi, \quad (34)$$

oder kurz:

$$H[\psi] = E \psi, \quad (34a)$$

wobei $H(p_i, q_i) = H[\]$ nunmehr einen (auf die Funktion ψ anzuwendenden) Operator bedeutet, den man erhält, indem man $p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}$

formal durch $\pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i}$ ersetzt (wobei das Vorzeichen des Operators noch willkürlich gewählt werden kann). Nach dem ausführlich erörterten Zusammenhang zwischen der Hamilton-Jacobischen und der Schrödingerschen Gleichung wird man Gl. (34) als die allgemeinste Formulierung der letzteren ansehen dürfen. Bei Zugrundelegung der Hamiltonfunktion (27) für ein konservatives System von N Teilchen lautet daher die erweiterte Wellengleichung explizit (wir setzen wieder u statt ψ):

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \Delta_i u + \frac{4\pi^2}{h^2} (E - V) u &= 0, \\ \Delta_i &= \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Es läßt sich die Schrödingersche Differentialgleichung in der allgemeinsten Fassung (34) aber auch auf nichtkonservative Systeme und den Fall der relativistischen Mechanik übertragen (§ 5).

§ 4. Orthogonalität und Normierung der Eigenfunktionen.

Bevor wir zu Anwendungen der Schrödingerschen Wellengleichung übergehen, seien zunächst einige allgemeine mathematische Bemerkungen vorausgeschickt.

1. Es seien u_n und u_m zwei Eigenlösungen der Differentialgleichung (33) mit den zugehörigen Eigenwerten E_n und E_m , wobei $E_n \neq E_m$ angenommen werde:

$$\Delta u_n + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_n - V) u_n = 0,$$

$$\Delta u_m + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_m - V) u_m = 0.$$

Durch Multiplikation der ersten dieser Gl. mit u_m , der zweiten mit u_n , darauffolgender Subtraktion und Integration über das Grundgebiet folgt:

$$\int (u_m \Delta u_n - u_n \Delta u_m) d\tau + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_n - E_m) \int u_n u_m d\tau = 0, \quad (36)$$

und da nach dem Greenschen Satze und den Randbedingungen

$$\begin{aligned} &\int d\tau (u_m \Delta u_n - u_n \Delta u_m) \\ &= \int d\sigma \left(u_m \frac{\partial u_n}{\partial s} - u_n \frac{\partial u_m}{\partial s} \right) = 0, \end{aligned}$$

(s = Richtung der Normalen auf dem Flächenelement $d\sigma$), wegen $E_n \neq E_m$:

$$\int u_n u_m d\tau = 0; \quad (37)$$

d. i. die sog. Orthogonalitätsbedingung der Eigenfunktionen. Der Wert des Integrals für $E_n = E_m$ bleibt aber noch unbestimmt.

Da die Schrödingersche Differentialgleichung reelle Koeffizienten besitzt, so ist, wenn u_n Eigenlösung ist, auch die konjugiert imaginäre Funktion $\bar{u}_n$ Eigenlösung; das Produkt $u_n \bar{u}_n$ wird dann reell. Wir setzen als Normierungsbedingung fest:

$$\int u_n \bar{u}_n d\tau = \int |u_n|^2 d\tau = 1, \quad (38)$$

wodurch u_n bis auf einen komplexen Faktor vom Absolutbetrage 1 festgelegt ist. Orthogonalitäts- und Normierungsbedingung können dann zusammengefaßt werden (es kann in (37) u_m nach Ableitung durch $\bar{u}_m$ ersetzt werden):

$$\int u_n \bar{u}_m d\tau = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq m; \\ 1 & \text{für } n = m. \end{cases} \quad (39)$$

Besitzt die Schrödingersche Gl. (33) außer dem diskreten Eigenwertspektrum E_n , u_n noch ein in gewissen Intervallen kontinuierliches Eigenwertspektrum E , u_E , so sind Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen etwas anders zu formulieren, nämlich (die über die unendlich kleinen Intervalle $\Delta E'$, $\Delta E''$ erstreckten Integrale werden „Eigendifferentiale“ genannt)¹¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \lim_{\Delta E' \rightarrow 0} \int d\tau u_n \left[\frac{dE'}{d\tau} u_{E'} \right] &= 0, \\ \lim_{\Delta E', \Delta E'' \rightarrow 0} \int d\tau \left[\frac{dE'}{d\tau} u_{E'} \right] \left[\frac{dE''}{d\tau} u_{E''} \right] &= 0 \\ (\Delta E' \neq \Delta E''), \\ \lim_{\Delta E' \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E'} \int d\tau \left| \frac{dE'}{d\tau} u_{E'} \right|^2 &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Die Eigenfunktionen der Schrödingerschen Differentialgleichung u_n , u_E bilden ein vollständiges orthogonales Funktionensystem, d. h. es gibt außer den Elementen dieses Systems keine nicht identisch verschwindende Funktion, welche zu allen Funktionen des Systems orthogonal ist. Daher kann man nach bekannten Sätzen eine beliebige Funktion, welche denselben Randbedingungen wie u_n , u_E unterworfen ist (und im übrigen minimalen Bedingungen genügt) nach Eigenfunktionen entwickeln:

$$f = \sum_n f_n u_n + \int dE f_E u_E$$

wobei die Koeffizienten f_n und f_E wegen Orthogonalität und Normierung durch

$$f_n = \int d\tau f \cdot \bar{u}_n, \quad f_E = \int d\tau f \cdot u_E$$

gegeben sind.

2. Bei Eigenwertproblemen partieller Differentialgleichungen und insbesondere bei demjenigen der Schrödingerschen Wellengleichung kommt es häufig vor, daß zu einem Eigenwert E_n s linear unabhängige Eigenfunktionen u_{n1} , u_{n2} , ..., u_{ns} gehören. (s -fach entarteter Eigenwert.) Eine beliebige lineare Kombination dieser s Eigenfunktionen befriedigt dann ebenfalls die Differentialgleichung mit dem zugehörigen Eigenwert als Parameter. Es ist dann stets möglich, die Eigenfunktionen so zu wählen, daß diese unter sich orthogonal und normiert sind, daß also gilt:

$$\int u_{ni} \bar{u}_{nj} d\tau = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq j \\ 1 & \text{für } i = j. \end{cases} \quad (41)$$

Damit ist das System der Eigenfunktionen u_{ni} aber nur bis auf eine orthogonale Transformation

$$\left. \begin{aligned} u_h &= \sum_{i=1}^s \beta_{hi} u_{ni}, \\ \sum_{i=1}^s \beta_{hi}^2 &= 1, \quad \sum_{i=1}^s \beta_{hi} \beta_{ki} = 0 & \text{für } h \neq k \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

festgelegt, welche die Orthogonalität nicht zerstört. Sämtliche orthogonalen (und normierten) Eigenfunktionen u_{ni} sind in dem vollständigen Funktionensystem mitenthalten zu denken.

3. Wir können nach (32) und (34a) die Schrödingersche Differentialgleichung für ein konservatives System in der symbolischen Form schreiben:

$$H[u] = Eu. \quad (43)$$

Der Differentialoperator $H[]$ ist bei Benutzung Kartesischer Koordinaten „selbst adjungiert“, d. h. es gilt¹²⁾

$$\bar{u}_m H[u_n] - u_n \bar{H}[\bar{u}_m] = \text{div } \mathfrak{s}_{nm}, \quad (44)$$

oder: die linke Seite von (9) wird ein vollständiges Differential, wenn u_n , u_m irgend zwei Eigenfunktionen von (43) sind. (Für konservative Systeme ist überdies stets $H[] = \bar{H}[]$.) Es ist nämlich:

$$\begin{aligned} &\text{div } \mathfrak{s}_{nm} \\ &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \right)^2 \text{div} (\bar{u}_m \text{grad } u_n - u_n \text{grad } \bar{u}_m) \end{aligned} \quad (45)$$

und daher nach dem Gaußschen Satze:

$$\begin{aligned} &\int d\tau \text{div } \mathfrak{s}_{nm} \\ &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \right)^2 \int d\sigma \left(\bar{u}_m \frac{\partial u_n}{\partial s} - u_n \frac{\partial \bar{u}_m}{\partial s} \right) = 0, \end{aligned} \quad (46)$$

von welchem Umstand wir bei der Ableitung der Orthogonalitätsrelationen Gebrauch gemacht haben.

Geht man aber zu andern als Kartesischen Koordinaten über oder unterwirft man die p_i und q_i einer kanonischen Transformation, so wird die Eigenschaft von $H[]$, selbst adjungiert zu sein, im allgemeinen verloren gehen. Es läßt sich aber zeigen, daß es stets eine (reelle) Funktion ϱ gibt, so daß $\varrho H[] = L[]$ wieder den Charakter der Selbstadjungiertheit besitzt¹²⁾. Die selbstadjungierte Differentialgleichung, welche an Stelle von (43) tritt, lautet dann, wenn wir die Eigenfunktionen der transformierten Differentialgleichung mit v bezeichnen:

$$L[v] = E\varrho v, \quad (43')$$

wobei

$$\tilde{v}_m L[v_n] - v_n \tilde{L}[\tilde{v}_m] = \text{div } \tilde{s}_{nm} \quad (44')$$

und die (36) entsprechende Gl. wird:

$$\int \text{div } \tilde{s}'_{nm} d\tau' = (E_n - E_m) \int \varrho v_n \tilde{v}_m d\tau'. \quad (47)$$

Da das Integral links nach dem Gaußschen Satze und der Randbedingungen verschwindet, erhält man als Orthogonalitätsrelation

$$\int \varrho v_n \tilde{v}_m d\tau' = 0. \quad (48)$$

Hierzu tritt die Normierungsbedingung

$$\int \varrho v_n \tilde{v}_m d\tau' = 1. \quad (49)$$

Das vollständige Orthogonalsystem wird dann durch die Funktionenfolge $\sqrt{\varrho} \cdot v_n$ gebildet.

Ist (43') aus (43) durch eine bloße Punkttransformation $(q_1, q_2, \dots, q_N) \rightarrow (Q_1, Q_2, \dots, Q_N)$ hervorgegangen, so ist ϱ die Jacobische Determinante der Transformation:

$$\varrho = \frac{\partial(q_1, q_2, \dots, q_N)}{\partial(Q_1, Q_2, \dots, Q_N)}. \quad (50)$$

§ 5. Schwingungsgleichung für nicht konservative Systeme. Erhaltungssätze. Relativität¹³⁾.

1. Die Schrödingersche Differentialgleichung ist in der Form (33) als Amplitudengleichung nur auf konservative Systeme anwendbar, da nur in solchen der Energieparameter E eine Konstante ist. In derjenigen verallgemeinerten Form, welche nicht-konservative Systeme mitumfaßt, wird also E nicht mehr explizit vorkommen dürfen, dafür aber die Abhängigkeit des Skalars ψ von t (Gl. (32)) in der Differentialgleichung hervortreten (Schwingungsgleichung vgl. Schrödinger, l. c.).

In der klassischen Mechanik läßt sich der nicht-konservative Fall, bei dem die Hamiltonsche Funktion von der Zeit abhängt, auf den konservativen formal dadurch zurückführen, daß man die Zeit als neue kanonische Variable q_0 und die negative Energie als zugehörigen kano-

nisch konjugierten Impuls p_0 auffaßt. Aus

$$H(p, q, t) = E$$

erhält man mit $p_0 = -E$, $q_0 = t$

$$H^* = H(p, q, q_0) + p_0 = 0; \quad (51)$$

in der Tat sind dann mit H^* als Hamiltonscher Funktion die kanonischen Gleichungen erfüllt:

$$\begin{aligned} \dot{p}_0 &= -\dot{E} = -\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial H^*}{\partial q_0} \\ \dot{q}_0 &= \dot{t} = 1 = \frac{\partial H^*}{\partial p_0}. \end{aligned}$$

Dieser Umstand legt es nahe, beim Übergang zur Wellenmechanik die negative Energie p_0

durch einen Operator $\pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$ zu ersetzen, entsprechend der Ersetzung der übrigen Impulsgrößen p_i durch $\pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i}$. Wir erhalten somit als wellenmechanisches Analogon zu (51) die beiden konjugiert komplexen Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} H^*[\psi] &= H[\psi] - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \\ \tilde{H}^*[\tilde{\psi}] &= H[\tilde{\psi}] + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial t} = 0, \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

wobei $H[]$ nunmehr explizite von t abhängen darf. Damit setzen wir fest, daß ψ derjenigen Differentialgleichung genügt, welche aus der entsprechenden klassischen Gl. dadurch hervorgeht, daß wir E , p_{x_i} , p_{y_i} , p_{z_i} bzw. durch

$$\begin{aligned} &+ \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}, \\ &-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_i}, \quad -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z_i} \end{aligned} \quad (53)$$

ersetzen und den so entstehenden Operator auf ψ anwenden; $\tilde{\psi}$ genügt der konjugierten Differentialgleichung. Die Gln. (52) sind als die eigentlichen Grundgleichungen der nicht-relativistischen Wellenmechanik anzusehen.

Handelt es sich im besonderen um ein konservatives System, so ist

$$\psi = \psi_n = u_n e^{\frac{2\pi i}{h} E_n t} \quad (54)$$

ein partikulares Integral von (52), wobei u_n und E_n ein zusammengehöriges Paar von Eigenfunktion und Eigenwert der Wellen- oder Amplitudengleichung (43) darstellen. Das allgemeine Integral von (52) ist in diesem Falle:

$$\psi = \sum_n c_n u_n e^{\frac{2\pi i}{h} E_n t}, \quad (55)$$

wobei die c_n beliebige komplexe Konstanten bedeuten.

2. Bilden wir, vgl. (44) und (45),

$$\left. \begin{aligned} & \bar{\psi} H^*[\psi] - \psi \bar{H}^*[\bar{\psi}] = 0 \\ & = \frac{1}{2m} \cdot \left(\frac{-\hbar}{2\pi i} \right)^2 \operatorname{div} (\bar{\psi} \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \bar{\psi}) \\ & \quad - \frac{\hbar}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\psi \bar{\psi}) \end{aligned} \right\} \quad (56)$$

und integrieren über den ganzen Konfigurationsraum, so verschwindet das Integral über die Divergenz wegen der Randbedingungen und es ergibt sich der Erhaltungssatz:

$$\frac{d}{dt} \int \psi \bar{\psi} d\tau = 0. \quad (57)$$

Die Zeitunabhängigkeit des über $\psi \bar{\psi}$ erstreckten Integrals ist insbesondere in bezug auf die später vorzunehmende Deutung des Schrödingerschen Skalars ψ (Abschn. IV und V) von großer Bedeutung. Liegt z. B. ursprünglich ein abgeschlossenes System vor, dessen Zustand für $t < t'$ durch (54) beschrieben wird und auf welches von einer bestimmten Zeit t' an nichtkonservative störende Kräfte einwirken, so besagt (57), daß die nach (39) ursprünglich bestehende Normierungsbedingung

$$\int \psi \bar{\psi} d\tau = 1 \quad (58)$$

durch die störenden Kräfte nicht verletzt wird. Unterwirft man das allgemeine Integral (55) der Normierungsbedingung (58), so hat dies wegen (39) die Bedingung

$$\sum_n c_n \bar{c}_n = \sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (59)$$

für die Konstanten c_n zur Folge hat.

Gl. (56) hat die Form einer Kontinuitätsgleichung

$$\operatorname{div} \mathbf{i} + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0, \quad (60)$$

wobei (bis auf einen unbestimmten Faktor) zu setzen ist:

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= \psi \bar{\psi} \\ \mathbf{i} &= \frac{-\hbar}{4\pi i m} (\bar{\psi} \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \bar{\psi}). \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

Setzt man die allgemeine Lösung (55) für ein konservatives System in $\varrho = \psi \bar{\psi}$ ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \varrho &= \psi \bar{\psi} = \sum_n c_n \bar{c}_n u_n \bar{u}_n \\ &+ \sum_{n \neq m} c_n \bar{c}_m u_n \bar{u}_m e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_n - E_m) t}, \end{aligned} \quad (62)$$

wofür wir schreiben wollen:

$$\varrho = \sum_n c_n \bar{c}_n \varrho_{nn} + \sum_{n \neq m} c_n \bar{c}_m \varrho_{nm}; \quad (62')$$

dann besteht, wie man durch Ausführung von

$$\bar{\psi}_m H^*[\psi_n] - \psi_n \bar{H}^*[\bar{\psi}_m] = 0$$

analog (56) leicht erkennt, für jedes der Einzelglieder ϱ_{nn} , ϱ_{nm} ein (60), (61) entsprechender Erhaltungssatz (Klein, l. c.):

$$\operatorname{div} \mathbf{i}_{nm} + \frac{\partial \varrho_{nm}}{\partial t} = 0, \quad (60')$$

wobei

$$\varrho_{nm} = u_n \bar{u}_m e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_n - E_m) t} \quad (61')$$

$$\mathbf{i}_{nm} = \frac{-\hbar}{4\pi i m} (\bar{u}_m \operatorname{grad} u_n - u_n \operatorname{grad} \bar{u}_m) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_n - E_m) t}$$

zu setzen ist und nach (39)

$$\int \varrho_{nm} d\tau = \int u_n \bar{u}_m d\tau = 0 \text{ oder } 1$$

ist. Auf die Interpretation der Erhaltungssätze (57), (60) und (60') sowie der Konstanten c_n werden wir im IV. und V. Abschnitt noch ausführlich zu sprechen kommen.

3. Man gelangt zu einer relativistisch invarianten Verallgemeinerung der Grundgleichungen (52) für das Einelektronenproblem, wenn man in der klassisch-relativistischen Hamiltonschen Gleichung des Elektrons (Ladung e , Masse m , φ skalares, $\mathfrak{A}$ Vektorpotential):

$$\begin{aligned} H^* &= \left(\frac{1}{c} p_0 + \frac{e}{c} \varphi \right)^2 - \left(p_x - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_x \right)^2 \\ &- \left(p_y - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_y \right)^2 - \left(p_z - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_z \right)^2 - m^2 c^2 = 0 \end{aligned}$$

die Größen p_0 , p_x , p_y , p_z durch (53) ersetzt (Schrödinger, Gordon, Klein, l. c.). Man erhält dann in ausführlicher Schreibweise:

$$\begin{aligned} \Delta \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - 2i\alpha \left(\frac{\varphi}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathfrak{A} \operatorname{grad} \psi \right) \\ + \alpha^2 \left(\varphi^2 - \mathfrak{A}^2 - \frac{m^2 c^2}{e^2} \right) \psi = 0, \end{aligned} \quad (63)$$

wobei $\alpha = \frac{2\pi e}{\hbar c}$ die Feinstrukturkonstante bedeutet, und eine zugehörige konjugiert komplexe Gleichung für $\bar{\psi}$.

Vor kurzer Zeit sind indessen durch grundlegende Arbeiten von P. A. M. Dirac¹⁴⁾ in der relativistischen Theorie des Elektrons so bedeutende Fortschritte erzielt worden, daß ein näheres Eingehen auf Gl. (63) hier nicht gerechtfertigt erscheint. Nach Dirac ist ein Hauptmangel der Differentialgleichung (63) darin zu erblicken,

daß sie in $\frac{\partial}{\partial t}$ quadratisch (von der zweiten Ordnung) ist, so daß, wenn ψ zu einer Zeit t gegeben ist, die ψ -Funktion wegen der Unbestimmtheit in $\frac{\partial \psi}{\partial t}$

im nächsten Augenblick nicht mehr definiert ist, was den allgemeinen Forderungen der Quantentheorie zu widersprechen scheint (s. auch die statistische Deutung der Theorie, Abschn. V). Dirac ersetzt daher Gl. (63) und ihre konjugierte durch ein System von vier in p_0, p_x, p_y, p_z linearen Differentialgleichungen für vier Funktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$, welche den allgemeinen quantentheoretischen Forderungen und dem Relativitätspostulat genügen, und kann zeigen, daß sich auf diese Weise zugleich eine relativistische Deutung der Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese des Kreiselektrons („spinning electron“ oder magnetisches Elektron) ergibt¹⁵⁾. Es kann jedoch auf diese Zusammenhänge hier nicht näher eingegangen werden.

II. Abschnitt.

Beispiele für Eigenwerte und Eigenfunktionen (Termberechnung nach der Polynommethode)¹⁶⁾.

§ 1. Harmonischer Oszillator.

Eines der einfachsten mechanischen Beispiele ist der lineare harmonische Oszillator. Wir entnehmen der klassischen Mechanik den Ausdruck für die potentielle Energie:

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \quad (1)$$

wobei x die Elongation des Massenpunktes längs einer Geraden $-\infty < x < +\infty$, m seine Masse und ω die Kreisfrequenz der Schwingung bedeutet. Die zugehörige Wellengleichung wird dann für diesen eindimensionalen Fall nach Gl. (33), Abschn. I:*)

$$u'' + \frac{4\pi^2}{h^2} (2mW - m^2\omega^2 x^2) u = 0 \quad (2)$$

oder

$$u'' + (\lambda - \alpha^2 x^2) u = 0 \quad (2')$$

mit

$$\lambda = \frac{8\pi^2 m W}{h^2}, \quad \alpha = \frac{2\pi m \omega}{h}. \quad (3)$$

Es handelt sich nunmehr darum, solche eindeutigen und stetigen Lösungen von (2) bzw. (2') zu ermitteln, welche im Unendlichen endlich bleiben bzw. verschwinden. Substituieren wir

$$\xi = \sqrt{\alpha} x, \quad (4)$$

so wird aus (2')

$$u'' + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - \xi^2 \right) u = 0. \quad (2'')$$

*) Wir bezeichnen im folgenden, da eine Verwechslung mit der Wirkungsfunktion weiterhin nicht mehr zu befürchten ist, den Energieparameter bei nicht-relativistischen Rechnungen mit H und behalten uns die Bezeichnung E für die relativistisch absolut normierte Energiegröße vor.

Machen wir den Ansatz:

$$u = e^{-\frac{\xi^2}{2}} \cdot v, \quad (5)$$

so erhält man die Differentialgleichung

$$v'' - 2\xi v' + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 \right) v = 0. \quad (6)$$

Um (6) zu lösen, setze man:

$$v = \sum_k a_k \xi^k, \quad (7)$$

woraus die Rekursionsformel für die Koeffizienten a_k folgt:

$$(k+2)(k+1)a_{k+2} + \left(-2k + \frac{\lambda}{\alpha} - 1 \right) a_k = 0. \quad (8)$$

Ersichtlich bleiben nach (8) zwei Koeffizienten willkürlich, wie es dem Integral einer Differentialgleichung zweiter Ordnung entspricht. Falls man dafür sorgt, daß die Potenzreihe (7) mit dem Gliede $k=n$ abbricht, erhält man nach (5) eine Lösung u_n , welche überall endlich bleibt und im Unendlichen verschwindet, d. h. eine Eigenlösung der Differentialgleichung (2) bzw. (2''). Setzen wir

$$\frac{\lambda}{\alpha} = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

so verschwindet jedes a_k mit geradem bzw. ungeradem Index $k > n$, je nachdem n gerade oder ungerade ist. Daneben setzen wir fest: $a_1 = 0$ bzw. $a_0 = 0$; dann verschwinden nach (8) gleichzeitig alle ungeraden bzw. geraden Glieder der Reihe (7). Die Differentialgleichung (6) besitzt also polynomische Lösungen, welche als Hermitesche Polynome $H_n(\xi)$ bezeichnet werden. Wir erhalten somit die Eigenlösungen:

$$u_n = e^{-\frac{\xi^2}{2}} \cdot H_n(\xi), \quad (10)$$

wobei die ersten Hermiteschen Polynome sind:*)

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, & H_1(\xi) &= 2\xi, \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2, & H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi, \\ H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12, & & \dots \end{aligned}$$

Wir haben nun noch zu zeigen, daß (10) bereits das vollständige System der Eigenfunktion (2) bzw. (2'') darstellt, d. h. daß jede nicht-polynomische Lösung von (6) auf keine Eigenlösungen von (2) führt. Eine rohe Abschätzung der Koeffizienten a_k für hohe Werte des Index k , welche für das Verhalten im Unendlichen allein maß-

*) Vgl. Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. I, S. 76. — Es ist $v'' - 2\xi v' + 2nv = 0$ die „Differentialgleichung des Hermiteschen Polynoms $H_n(\xi)$ “.

gebend sind, ergibt:

$$\alpha_{k+2} \sim \frac{2}{k} \alpha_k.$$

Es folgt hieraus, daß v im Falle einer nicht abbrechenden Reihe für (positive) große Werte von ξ wie $e^{+\xi}$ anwächst, folglich auch u nach (5) für hinreichend große ξ wie $(\alpha + \beta \xi) e^{+\xi/2}$ über alle Grenzen wachsen würde.

Der harmonische Oszillator besitzt demnach nur ein diskontinuierliches Eigenwertspektrum. Aus (9) und (3) ergeben sich die Energieterne:

$$W_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\omega}{2\pi}, n = 0, 1, 2, \dots \quad (11)$$

Dieses Resultat ist in charakteristischer Weise von dem nach der früheren Quantentheorie (nach der Methode der Phasenintegrale) berechneten um die Termgröße $\frac{1}{2} \frac{\omega}{2\pi}$, die „Nullpunktsenergie“ des Oszillators, verschieden.

§ 2. Wasserstoffatom (Kepler-Problem).

a) Nicht-relativistisches H-Atom (und Rotator mit freier Achse).

Bekanntlich hat die Bohrsche Theorie des Wasserstoffatoms den Anstoß zur Entwicklung der Quantentheorie der optischen Spektren und des periodischen Systems der Elemente gegeben. Es ist daher von größter Wichtigkeit, zu prüfen, wie sich die Prinzipien der Quantenmechanik an dem Bohr-Rutherford'schen Modell bewähren. Wir übernehmen daher für das einfachste atomare System mit einem Elektron den Ausdruck für die potentielle Energie:

$$V = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (12)$$

welcher der Coulombschen Anziehung eines Kernes (Ladung $+Ze$, Masse M) und eines Elektrons (Ladung $-e$, Masse m) entspricht, wenn r den Abstand von Kern und Elektron bedeutet ($Z=1: H$, $Z=2: He^+$, $Z=3: Li^{++} \dots$). Dabei schematisieren wir das Atom zunächst als Einkörperproblem, indem wir die Mitbewegung des Kernes vernachlässigen ($M=\infty$). Dann lautet die Schrödingersche Wellengleichung:

$$\Delta u + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r}\right) u = 0. \quad (13)$$

Die (13) entsprechende Hamilton-Jacobische Differentialgleichung der klassischen Mechanik ist in Polarkoordinaten r, ϑ, φ separierbar, und zwar auch dann noch, wenn man durch ein (schwaches) Magnetfeld, dessen Richtung mit

$\vartheta = 0$ übereinstimmt, bzw. durch Übergang zur relativistischen Mechanik die ursprünglich vorhandenen Entartungen aufhebt. Dem entspricht es, daß man in der Wellenmechanik u in der Form eines Produktes von eingriffigen Funktionen ansetzt: $u = R \cdot \Theta \cdot \Phi$, wobei R nur von r , Θ nur von ϑ , Φ nur von φ abhängt. Diesem Ansatz zufolge zerfällt die partielle Differentialgleichung (2) in drei totale Differentialgleichungen für R , Θ und Φ . Es soll jedoch $\Theta \cdot \Phi$ in eine einzige Funktion Y zusammengefaßt werden, welche die Abhängigkeit von den Polarwinkeln ϑ, φ ausdrückt, so daß

$$u = R(r) \cdot Y(\vartheta, \varphi). \quad (14)$$

Der Laplacesche Operator Δ ist in Polarkoordinaten:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (15)$$

Man erkennt nun leicht, daß (13) genüge geleistet wird, falls Y und R die beiden Differentialgleichungen befriedigen:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0, \quad (16)$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(A + \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right) R = 0, \quad (17)$$

wobei

$$A = \frac{8\pi^2 m}{h^2} W, \quad B = \frac{8\pi^2 m e^2 Z}{h^2}, \quad C = -\lambda \quad (18)$$

und λ einen eigenwertartigen Parameter bedeutet. (15) ist gleichbedeutend mit der Laplaceschen Differentialgleichung

$$\Delta^* Y + \lambda Y = 0, \quad (16a)$$

wenn Δ^* den auf der Einheitskugel genommenen Operator div grad bedeutet und ist die Differentialgleichung der (Maxwellschen) Kugelflächenfunktionen. Die Forderung der Eindeutigkeit, Endlichkeit und Stetigkeit läßt sich bekanntlich nur unter der Bedingung

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad (19)$$

erfüllen. Die zu den Eigenwerten (19) gehörigen Kugelflächenfunktionen sind:

$$\left. \begin{aligned} Y_l(\vartheta, \varphi) &= P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \\ P_l^m(\cos \vartheta) &= \sin^m \vartheta \frac{d^m P_l(\cos \vartheta)}{d(\cos \vartheta)^m} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$$(-l \leq m \leq l)$$

wobei die ersten (nicht normierten) „Legendré-

schen Kugelfunktionen“ $P_l = P_l^0$ lauten*):

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1, & P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}, & P_3(x) &= \frac{5}{2}x^3 - \frac{3}{2}x \\ P_4(x) &= \frac{35}{8}x^4 - \frac{15}{4}x^2 + \frac{3}{8}, \dots \end{aligned}$$

Die Eigenfunktionen des winkelabhängigen Faktors von u sind also unabhängig vom Potentialansatz und gelten für beliebige Zentralkräfte, insbesondere auch im Falle einer völlig starren Bindung.

In dem letzteren Falle des starren Rotators mit freier Achse läßt sich das Problem übrigens sehr vereinfachen, da man von der Abhängigkeit von r ganz absehen kann. Denkt man als Modell des Rotators einen Massenpunkt m , welcher im Abstände a um ein festes Zentrum umläuft, so kann man in dem Ausdruck (15) für Δ , welcher der kinetischen Energie entspricht, $r = a$ und $\frac{\partial}{\partial r} = 0$ setzen; ferner kann $V = 0$ angenommen werden. Die Wellengleichung wird daher:

$$-\frac{1}{a^2} \Delta^* u + \frac{8\pi^2 m W}{h^2} u = 0, \quad (21)$$

wozu nach (16a) und (19) und nach Einführung des Trägheitsmomentes $\Theta = m a^2$ die Energierterme

$$W_l = \frac{h^2}{8\pi^2 \Theta} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (22)$$

gehören. Diese unterscheiden sich von denen nach der früheren Quantentheorie berechneten dadurch, daß an Stelle des früheren l^2 jetzt $l(l+1)$ tritt (Bandenspektren, Zeeman-Effekt). Zugleich tritt hier in charakteristischer Weise der Fall der Entartung ein, insofern zu jedem Eigenwert W_l $2l+1$ Eigenfunktionen Y_{lm} gehören („Richtungsquantelung“ in der früheren Theorie). —

Sodann untersuchen wir die zweite Differentialgleichung (17), welche ohne Spezialisierung der Konstanten A, B, C auch den Fall des relativistischen H-Atoms mitumfaßt. Führen wir die Bezeichnungen

$$A = -a^2, \quad \varrho = 2ar, \quad \beta = \frac{B}{2a} \quad (23)$$

ein, so geht (17) über in:

$$\frac{d^2 R}{d\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} \frac{dR}{d\varrho} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\beta}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2} \right) R = 0. \quad (17')$$

Wir machen den Ansatz:

$$R = e^{-\frac{\varrho}{2}} \cdot v, \quad (24)$$

welcher uns von dem konstanten Glied $-\frac{1}{4}$ in

der Klammer befreit; für v gilt dann:

$$v'' + \left(\frac{2}{\varrho} - 1 \right) v' + \left(\frac{\beta - 1}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2} \right) v = 0. \quad (25)$$

Diese Differentialgleichung suchen wir durch einen Potenzreihenansatz

$$\begin{aligned} v &= \varrho^\gamma (a_0 + a_1 \varrho + a_2 \varrho^2 + \dots) \\ &= \varrho^\gamma \sum_{r=0}^{\infty} a_r \varrho^r = \varrho^\gamma g \end{aligned} \quad (26)$$

zu integrieren, wobei γ nicht notwendig ganzzahlig zu sein braucht (s. unter b). Durch Einsetzen von (26) in (25) ergibt sich für den Koeffizienten des Gliedes mit $\varrho^{\gamma-2}$:

$$\gamma(\gamma-1) + 2\gamma + C = \gamma(\gamma+1) + C = 0, \quad (27)$$

also speziell für $C = -l(l+1)$:

$$\gamma = l \quad \text{oder} \quad \gamma = -(l+1). \quad (27a)$$

Da aber $\gamma = -(l+1)$ einer Unendlichkeitsstelle bei $\varrho = 0$ entspricht, kommt weiterhin nur $\gamma = l$ in Betracht; es wird daher

$$v = \sum_{r=0}^{\infty} a_r \varrho^{r+l}. \quad (26a)$$

Nunmehr erhält man, indem man (26a) in (25) einsetzt und den Koeffizienten des Gliedes mit ϱ^{r+l-1} gleich Null setzt, die zweigliedrige Rekursionsformel für die a_r :

$$\{(r+l+1)(r+l) + 2(r+l+1) + C\} a_{r+1} + \{- (r+l) + \beta - 1\} a_r = 0. \quad (28a)$$

Wir unterscheiden jetzt zwei Fälle:

1. $W < 0$. Dann ist a , und mithin auch ϱ und β reell. Man kann also die Reihe (26) (unabhängig vom Werte von C) mit dem Gliede $r = n_r$ zum Abbrechen bringen, indem man in (28a) den Koeffizienten von a_r gleich Null setzt; dann wird

$$\beta = n_r + l + 1 = n_r + p = n \begin{cases} n_r, l = 0, 1, 2, \dots \\ p = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (29a)$$

d. h. gleich einer positiven ganzen Zahl ($n = 1, 2, 3, \dots$). Wie aus (24) ersichtlich, bleibt dann R auch im Unendlichen endlich (bzw. verschwindet), d. h. R wird Eigenlösung der ursprünglichen Differentialgleichung (17) bzw. (17'). Unterliegt dagegen β nicht der Bedingung (29a), so bricht die Reihe (26) nicht ab und es gilt asymptotisch (ähnlich wie beim Oszillator) für große Werte des Index r :

$$a_{r+1} = \frac{a_r}{r+l}$$

d. h. es wächst v für große Werte von ϱ wie e^{ϱ} an, also R wie $e^{+\frac{\varrho}{2}}$, was für Eigenlösungen nicht in Betracht kommt. Die Differentialgleichung (17) besitzt demnach für negative

*) Vgl. Courant-Hilbert, I. c., S. 66 ff.

Werte von W nur ein diskretes Eigenwertspektrum. Die Eigen- bzw. Termwerte W selbst ergeben sich durch Einsetzen von (18) und (23) in (29). Es ergibt sich die berühmte Balmersche Termformel ($R = \text{Rydbergkonstante}$):

$$W_n = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2} = -\frac{R h Z^2}{n^2}. \quad (30)$$

Was die Eigenfunktionen des Kepler-Problems für $W < 0$ angeht, so wird nach dem Gesagten g in Gl. (26) ein Polynom vom Grade $n_r = p - 1$. Es genügt der linearen homogenen Differentialgleichung ($\beta = n$):

$$\rho g'' + (2l + 2 - \rho)g' + (n - l - 1)g = 0. \quad (31)$$

Hiermit vergleiche man die Differentialgleichung des Laguerreschen Polynoms*) $L_s(x) = y$:

$$x y'' + (1 - x)y' + s y = 0.$$

Durch $(2l + 1)$ -malige Differentiation entsteht successive, wenn wir $y' = z$, ..., $y^{(2l+1)} = w$ setzen:

$$x z'' + (2 - x)z' + (s - 1)z = 0,$$

$$x w'' + (2l + 2 - x)w' + (s - 2l - 1)w = 0.$$

Diese Gl. stimmt mit (17) formal überein, wenn $s = n + l$ gesetzt wird. Es ist also $g = L_{n+l}^{(2l+1)}(\rho)$ und wir erhalten demnach aus (24), (26) und (26a):

$$R = e^{-\rho/2} \rho^l \cdot L_{n+l}^{(2l+1)}(\rho) \quad (32)$$

und schließlich, vgl. (14) und (20), bei vollständiger Indizierung der Eigenfunktionen:

$$u_{nlm} = e^{-\rho/2} \rho^l \cdot L_{n+l}^{(2l+1)}(\rho) \cdot P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (33)$$

Die ersten (noch nicht normierten) Laguerreschen Polynome sind*):

$$L_0(x) = 1, \quad L_1(x) = -x + 1$$

$$L_2(x) = x^2 - 4x + 2,$$

$$L_3(x) = -x^3 + 9x^2 - 18x + 6$$

$$L_4(x) = x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24.$$

Da die Energie des Systems nach (30) nur von der „Hauptquantenzahl“ n abhängt, so ist ein Zustand W_n nach (33) noch weitgehend, nämlich n^2 -fach ($l = 0, 1, \dots, n-1$, Gl. (29a); $-l \leq m \leq l$), entartet. Beim Übergang zur relativistischen Mechanik wird die Entartung in l (Abschn. b), beim Einschalten eines Magnetfeldes die Entartung in m (Zeeman-Effekt, III, § 2) aufgehoben, beides wie in der früheren Theorie.

Ist $l = 0$, so verschwindet nach (20) die Winkelabhängigkeit von u ; u ist zentralsymmetrische

Lösung. Dies gilt insbesondere sowohl für den Wasserstoff-Grundzustand als auch für die Grundterme der Alkalien, im Gegensatz zu den Vorstellungen der früheren Theorie. Im Wasserstoff-Grundzustand ist außerdem $n = 1$; daher klingt $u = u_{100}$ nach (32) exponentiell mit r ab. u_0 normiert lautet:

$$u_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^3} e^{-r/a_0}, \quad (33')$$

wobei $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$ [Gl. (18) und (23)] den Radius der Bohrschen 1_1 -Bahn (Grundbahn) bedeutet.

2. $W > 0$. In diesem Falle wird a und mithin auch ρ und β rein imaginär. Wir setzen daher

$$a = \pm i a', \quad \rho = \pm i \rho', \quad \beta = \pm i \beta', \quad (34')$$

wobei a', ρ', β' nunmehr reelle Größen sind. Wir erhalten auch dann wieder $\gamma = l$, aber die Reihe (26) bzw. (26a) kann nach (28a) für keinen Wert von β' abbrechen. β' bleibt daher unbestimmt und wir werden sogleich sehen, daß jedem Werte von β' , mithin auch jedem Werte $W > 0$ eine Eigenlösung von (17) bzw. (17') entspricht. Die Wellengleichung des Kepler-Problems besitzt daher neben den diskreten Eigenwerten < 0 noch ein kontinuierliches Eigenwertspektrum: jeder Energieterm $W > 0$ ist Eigenwert. Dem entspricht in der früheren Quantentheorie der Elektronenbahnen die Schar der kontinuierlich ineinander übergehenden („nicht gequantelten“) Hyperbelbahnen neben der diskreten Schar der „gequantelten“ Keplerellipsen. (Es ist übrigens auch in rein mathematischer Hinsicht von Interesse, in (17) eine Differentialgleichung zu besitzen, welche sowohl ein diskretes, als auch ein kontinuierliches Eigenwertspektrum besitzt.)

Was die Eigenfunktionen für $W > 0$ angeht, so begnügen wir uns hier lediglich mit einer Abschätzung von deren asymptotischen Verhalten für große Werte von ρ . Wir dürfen daher in (17') das Glied C/ρ^2 gegenüber den beiden ersten Gliedern der Klammer weglassen, d. h. wir suchen eine asymptotische Lösung der Differentialgleichung, vgl. (34):

$$\frac{d^2 R}{d \rho'^2} + \frac{2}{\rho'} \frac{d R}{d \rho'} + \left(\frac{1}{4} + \frac{\beta'}{\rho'} \right) R = 0. \quad (17'')$$

Wir machen den (24) entsprechenden Ansatz:

$$R = e^{\pm i \frac{\rho'}{2}} \cdot v \quad (24')$$

und dürfen dabei voraussetzen, daß v für große Werte von ρ' gegenüber dem ersten Faktor eine „langsam veränderliche Funktion“ von ρ' darstellt, derart, daß größenordnungsmäßig gilt: $v' \sim v/\rho'$, $v'' \sim v'/\rho'$, ... Wir erhalten dann aus

*) Vgl. Courant-Hilbert, I. c., S. 77 ff.

(17'') und (24'):

$$v'' + \left(\frac{2}{\varrho'} \pm i \right) v' + \frac{\beta \pm i}{\varrho'} v = 0. \quad (25')$$

Hierin dürfen wir nach Annahme v'' und $2 v'/\varrho'$ gegen die übrigen Glieder vernachlässigen und erhalten:

$$v' = \frac{-1 \pm \beta'}{\varrho'} v = \frac{b}{\varrho'} v,$$

oder integriert:

$$v = C \varrho'^b = C \varrho'^{-1 \pm i \beta'} = \frac{C}{\varrho'} e^{\pm i \beta' \log \varrho'},$$

und daher für R , indem wir zum Reellen übergehen:

$$R \sim \frac{C}{\varrho'} \cos \left(\frac{\varrho'}{2} + \beta' \log \varrho' + \delta \right). \quad (35)$$

R verschwindet also für jeden Wert von β' im Unendlichen asymptotisch und daher ist jeder Energieterm $W > 0$ Eigenwert der Differentialgleichung (13).

b) Relativistisches H-Atom.

Wir fügen der vorstehenden Behandlung des Wasserstoff-Atoms nunmehr diejenige Ergänzung hinzu, welche dem Übergang von der nicht-relativistischen zur relativistischen Mechanik entspricht. Wir gehen aus von der Wellengleichung (Absch. I, Gl. (31) und (7b)):

$$\Delta \psi - \frac{1}{w^2} \ddot{\psi} = 0, \quad w = \frac{E}{p}, \quad (36)$$

wobei unter E und p die relativistischen Energie- und Impulsgrößen zu verstehen sind. Aus den Gleichungen

$$E - V = T = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c},$$

$$p^2 = \frac{m v^2}{1 - \beta^2} = m^2 c^2 \left(\frac{1}{1 - \beta^2} - 1 \right)$$

(V potentielle, T kinetische Energie) erhält man zunächst durch Elimination von β

$$p^2 = \frac{1}{c^2} (E - V)^2 - m^2 c^2;$$

daher statt (36):

$$\Delta \psi - \frac{1}{E^2} \left[\frac{1}{c^2} (E - V)^2 - m^2 c^2 \right] \psi = 0 \quad (36')$$

und mit dem Ansatz $\psi = u e^{\frac{2\pi i}{h} E t}$:

$$\Delta u + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\frac{1}{c^2} (E - V)^2 - m^2 c^2 \right] u = 0. \quad (37)$$

Spalten wir von E den Anteil der relativistischen Ruheenergie des Elektrons $m c^2$ ab:

$$E = m c^2 + W, \quad (38)$$

und gehen mit dem Ansatz (12) in Gl. (37) ein, so ergibt sich bei Einführung von Polarkoordinaten nach leichter Rechnung, daß (37) ebenso wie (13) in die beiden Differentialgleichungen (16) und (17) zerfällt, wobei nur die Konstanten A, B, C in (18) durch

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{8\pi^2 m W}{h^2} \left(1 + \frac{W}{2 m c^2} \right), \\ B &= \frac{8\pi^2 m c^2 Z}{h^2} \left(1 + \frac{W}{m c^2} \right) \\ C &= \alpha^2 Z^2 - \lambda^2 = \alpha^2 Z^2 - l(l+1), \\ &\quad \left(\alpha = \frac{2\pi e^2}{h c} \right) \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

zu ersetzen sind. Die allgemeine Durchführung der Rechnung ist weiterhin wörtlich dieselbe wie oben, nur die Auflösung der speziellen Gleichungen, in welche die Konstanten A, B, C eingehen, ergibt abgeänderte Resultate.

Aus (27) ergibt sich bei Einsetzen des Wertes C in (39) für γ , Ansatz (26):

$$\gamma = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \alpha^2 Z^2}, \quad (27b)$$

also im Gegensatz zu (27a) kein ganzzahliger Wert. Von den beiden Vorzeichen kommt aber weiterhin nur das obere in Betracht, da das untere eine (nicht integrable) Unendlichkeitsstelle bei $\varrho = 0$ zur Folge hätte. Wir bezeichnen den ausgewählten Wert von γ durch $\gamma = l'$. Besonderes Interesse beansprucht der Fall $l = 0$ (s -Term), wobei nach (26) und (27b) auch bei Verwendung des oberen Vorzeichens bei $\varrho = 0$ eine „schwache“ Unendlichkeitsstelle vorliegt ($l' \sim -\frac{1}{2} \alpha^2 Z^2 < 0$). Den Wert $l = 0$ wird man gleichwohl nicht ausschließen haben, nicht nur um einen krassen Widerspruch zur Erfahrung zu vermeiden (Grundzustand des H-Atoms!), sondern auch weil eine genauere mathematische Analyse der die Orthogonalfunktionen aussondernden „Randbedingungen“ die Berechtigung der Annahme $l = 0$ ergeben dürfte. Weiterhin haben wir in (26a) und (28a) nur l durch l' zu ersetzen und in die Rekursionsformel (28a) den abgeänderten Wert von C einzusetzen. Hieraus ergibt sich: Im Falle $W < 0$ läßt sich die Reihe (26) durch die spezielle Wahl der Konstanten β , Gl. (23):

$$\beta = n_r + l' + 1 = l' + p = n', \quad \begin{cases} n_r = 0, 1, 2, \dots \\ p = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (29b)$$

zum Abbrechen bringen, wobei aber n' keine ganze Zahl ist. Die Werte (29b) sind daher Eigenwerte von (17'), während jede Lösung, welche (29b) nicht genügt, auf keine Eigenlösung des Problems führt. Daneben ist aber auch jeder Wert $W > 0$ Eigenwert; die zugehörigen Eigenfunktionen sind asymptotisch entsprechend (35)

zu bilden. Durch Einsetzen von (39) in (29b) erhält man für die diskreten Eigenwerte $W < 0$:

$$-\frac{B^2}{4A} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2} \cdot \frac{\left(1 + \frac{W}{m c^2}\right)^2}{W \left(1 + \frac{W}{2 m c^2}\right)} = n'^2$$

und hieraus bei Einführung der Feinstrukturkonstanten $\alpha = \frac{2\pi e}{h c}$ nach einiger Umformung:

$$1 + \frac{W}{m c^2} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n'^2}}} \quad (40)$$

Diese Formel stimmt mit der bekannten Sommerfeldschen Feinstrukturformel überein, wenn wir n' durch das Sommerfeldsche S ersetzen; dabei ist, vgl. (27b) und (29b):

$$\begin{aligned} n' &= p - \frac{1}{2} \left(l + \frac{1}{2} \right) \sqrt{1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{(l + \frac{1}{2})^2}} \\ &= n - \frac{\alpha^2 Z^2}{2(l + \frac{1}{2})} + \dots \end{aligned} \quad (41)$$

($n = p + l$); andererseits (l. c.):

$$S = n_r + k \sqrt{1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{k^2}} = n - \frac{\alpha^2 Z^2}{2k} + \dots \quad (42)$$

($n = n_r + k$). Der Vergleich der Formeln (41) und (42) zeigt, daß n' mit S identisch wird, wenn man $k = l + \frac{1}{2}$ setzt, d. h. halbzahlige azimutale Quantenzahlen k ($k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) in die Sommerfeldsche Formel einführt. Da sich aber mit Sicherheit die Feinstrukturformel nur mit ganzzahligen k an den spektroskopischen Erfahrungen verifizieren läßt, so ergibt sich die Alternative: daß entweder bei dem hier zugrunde gelegten Modell des H-Atoms irgendein wesentlicher Zug nicht berücksichtigt ist, oder aber die Formulierung der zugrunde gelegten quantentheoretischen Prinzipien noch einen Mangel aufweist. Im ersteren Sinne ist die Diskrepanz nach der Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese des Kreiselektrons zu deuten, der zufolge sich die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kernfeld komplizierter gestaltet, als hier angenommen wurde. Nach Dirac¹⁴) hingegen muß der Grund für das Versagen der durchgeführten Rechnung an der Erfahrung in der Formulierung der Grundprinzipien gesucht werden; denn nach der Diracschen Theorie des magnetischen Elektrons ist das Spinphänomen eine bloße analytische Folge der (relativistisch invarianten) Grundgleichungen (vgl. Abschn. I, § 5, 3). Führt man die Berechnung der relativistischen Termniveaus auf Grund der Diracschen Ansätze durch¹⁷), so ergibt sich, daß jedes (zu gemeinsamem n ge-

höriges) Termniveau l mit Ausnahme des tiefsten $l = 0$ in zwei Terme aufspaltet, was formal einer Ersetzung von l durch $j = l \pm \frac{1}{2}$ (j „innere Quantenzahl“) in der Formel (41) entspricht, während $l = 0$ durch $j = \frac{1}{2}$ zu ersetzen ist. Damit erweist sich das Wasserstoffspektrum als ein echtes Dublettspektrum („relativistische Dubletts“), wie es für die Alkalien charakteristisch ist, jedoch von so besonderer Art, daß je zwei Niveaus mit gleichem j aber verschiedenem l ($l = j \pm \frac{1}{2}$; nur das oberste Niveau mit größtem j ist einfach) in der Lage der Sommerfeldschen relativistischen Niveaus zusammenfallen. Der Dublettcharakter des Wasserstoffspektrums äußert sich indessen im Zeeman-Effekt (Hansen¹⁸)). Die exakte Übereinstimmung der durch die Spinstörung verschobenen Terme mit den nach der Sommerfeldschen Feinstrukturformel berechneten und mit der Erfahrung übereinstimmenden Terme darf als eine schöne Bestätigung für den relativistischen Ursprung des Elektronenmagnetismus angesehen werden.

c) Mitbewegung des Kernes.

Schließlich sehen wir von der oben gemachten Idealisierung ab, bei der wir die Rückwirkung des Elektrons auf den Kern vernachlässigten, indem wir dessen Masse M als unendlich annahmen, d. h. wir betrachten nunmehr das H-Atom als Zweikörperproblem. Die Schrödingersche Funktion u wird dann eine Funktion von sechs Koordinaten, den Kartesischen Koordinaten x_1, y_1, z_1 des Elektrons und den Koordinaten x_2, y_2, z_2 des Kernes und die Wellengleichung lautet (in nicht-relativistischer Näherung):

$$\frac{1}{m} \Delta_1 u + \frac{1}{M} \Delta_2 u + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r} \right) u = 0 \quad (43)$$

mit

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \dots, \quad \Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \dots,$$

$$r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}.$$

Es ist nun zweckmäßig, statt $x_1, \dots, z_2$ die relativen Koordinaten x, y, z und die Schwerpunktskoordinaten des Systems ξ, η, ζ einzuführen:

$$\left. \begin{aligned} x &= x_1 - x_2, & (m + M) \xi &= m x_1 + M x_2 \\ y &= y_1 - y_2, & (m + M) \eta &= m y_1 + M y_2 \\ z &= z_1 - z_2, & (m + M) \zeta &= m z_1 + M z_2. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Dann ergibt eine leichte Umformung:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{M'} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2} \right) \\ + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r} \right) u = 0 \end{aligned} \quad (45)$$

mit

$$\mu = \frac{mM}{m+M}, \quad M' = M + m. \quad (46)$$

(μ ist die sog. „resultierende Masse“, nahe gleich der Elektronenmasse.) Wir können nunmehr Gl. (45) in den neuen Koordinaten separieren; durch den Ansatz

$$u = f(\xi, \eta, \zeta) \cdot g(x, y, z) \quad (47)$$

zerfällt die partielle Differentialgleichung (27) in zwei partielle Differentialgleichungen, von denen die erste nur von ξ, η, ζ , die zweite nur von x, y, z abhängt:

$$\frac{1}{M'} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} \right) + \frac{8\pi^2 T}{h^2} f = 0, \quad (48)$$

$$\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(W - T + \frac{Ze^2}{r} \right) g = 0. \quad (49)$$

Ersichtlich ist Gl. (45) erfüllt, wenn f und g für einen beliebigen Wert des Parameters T den Gl. (48) und (49) genügen. Gl. (48) entspricht nun der kräftefreien translatorischen Bewegung der im Schwerpunkt vereinigten Masse M' mit der kinetischen Energie T . Die Eigenfunktionen f sind rein periodisch in ξ, η, ζ :

$$f = e^{\pm i(k_1 \xi + k_2 \eta + k_3 \zeta)}, \quad k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = k^2 = \frac{8\pi^2 M'}{h^2} T \quad (50)$$

und jeder Wert $T \geq 0$ ist Eigenwert (sofern wir nicht etwa die Bewegungsfreiheit des Systems durch „Wände“ beschränken). Andererseits ist (49) die Wellengleichung des Keplerproblems mit festem Zentrum, vgl. Gl. (13), aber mit einer im

Verhältnis $1 : \left(1 + \frac{m}{M}\right)$ verkleinerten Masse μ . Die spektrale Äußerung dieses Umstandes ist die Rydberg-Korrektur:

$$R = \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} R_\infty, \quad R_\infty = \frac{2\pi m e^4}{h^3} \quad (51)$$

für die „innere“ Systemenergie $W - T$, wie sie die Erfahrung bestätigt. Zur gleichen Rydberg-Korrektur führt auch die relativistische Behandlung des Wasserstoff-Zweikörperproblems.

III. Abschnitt.

Störungstheorie.

§ 1. Allgemeine Ansätze (Methode der Variation der Konstanten¹⁹⁾).

Sei H^0 die Hamiltonsche Funktion eines abgeschlossenen (ungestörten) Systems und seien ψ_n die zugehörigen Eigenfunktionen, so nimmt die als „Methode der Variation der Konstanten“

bezeichnete Störungsrechnung ihren Ausgang von der Schwingungsgleichung (52), Abschn. I:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = H^0[\psi_n]. \quad (1)$$

Der allgemeinste Zustand des abgeschlossenen Systems wird dann nach I, (54) und (55) beschrieben durch

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n = \sum_n c_n u_n e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t}, \quad (2)$$

wobei die Konstanten c_n der Bedingung I, Gl. (59) genügen. Das kontinuierliche Eigenwertspektrum lassen wir außer acht (s. unten).

Wird nun ein solches System durch Einwirkung äußerer Kräfte gestört, so wird für ψ eine Schwingungsgleichung gelten:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H[\psi] = H^0[\psi] + H^1[\psi], \quad (3)$$

wobei die Hamilton-Funktion H^1 den störenden Kräften Rechnung trägt, welche auch explizite von der Zeit abhängen dürfen. Dann ist es immer noch möglich, Gl. (3) durch einen Ansatz (2) zu befriedigen, sofern man nur die Größen c_n nicht mehr als Konstanten, sondern als Funktionen der Zeit auffaßt. Sofern man H^1 als von geringerer Größenordnung als H^0 annimmt, sind die c_n „langsam veränderliche“ Größen, ähnlich wie die „Bahnelemente“ in der astronomischen Störungstheorie. Setzt man (2) in (3) ein, so ergibt sich mit Rücksicht auf (1),

$$\frac{h}{2\pi i} \sum_n \frac{dc_n}{dt} \psi_n = H^1[\psi_n]$$

und hieraus, indem man mit $\tilde{\psi}_m$ multipliziert, über den Konfigurationsraum integriert und dabei Orthogonalität und Normierung der ψ_n, ψ_m berücksichtigt:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{dc_m}{dt} = \int \tilde{\psi}_m H^1[\psi_n] d\tau = \sum_k c_k H_{mk}^1, \quad (4)$$

wenn man die „Matrizelemente“

$$H_{mk}^1 = \int \tilde{\psi}_m H^1[\psi_k] d\tau = \Phi_{mk} e^{\frac{2\pi i}{h} (W_k - W_m)t} \quad (5a)$$

$$\Phi_{mk} = \int \tilde{u}_m H^1[u_k] d\tau \quad (5b)$$

einführt. Wir können daher statt (4) auch schreiben:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{dc_m}{dt} = \sum_k c_k \Phi_{mk} e^{\frac{2\pi i}{h} (W_k - W_m)t}. \quad (6)$$

Wenn nun H^1 von t nicht mehr abhängt, so ist (6) ein unendliches System von linearen totalen Differentialgleichungen mit zeitlich periodischen Koeffizienten. Es entspricht aber der in diesem Abschn. durchzuführenden Störungsrechnung (Einschalten eines elektrischen oder mag-

$$\psi_{kl} = \sum_{m=1}^s c_{lm} \psi_{km} = \sum_{m=1}^s \gamma_{ml} u_{km} e^{\frac{2\pi i}{h}(W_k + \epsilon_l)t} \quad (16)$$

Die Gesamtheit der s Werte ϵ_l ergibt die Aufspaltung des ursprünglich entarteten Eigenwertes W_k . In dem Falle jedoch, daß mehrere Wurzeln von (15) zusammenfallen, ist die Entartung in erster Näherung nur teilweise aufgehoben und man muß, um sie vollständig zu beseitigen, zu höheren Näherungen fortschreiten.

Gl. (16) bedeutet von der Eigenwertstörung ϵ_l abgesehen („nullte Näherung“) zunächst nur eine lineare orthogonale Substitution der ursprünglichen Eigenfunktion ψ_m ; denn sofern diese ursprünglich orthogonal und normiert waren sind wegen

$$\sum_{m=1}^s \gamma_{lm} \gamma_{l'm} = \delta_{ll'}$$

nach (11) und (14) auch die ψ_l zu einander orthogonal und normiert („Hauptachsentransformation“). Es bietet nun keine Schwierigkeit, die erste Näherung auch im Falle der Entartung unter Mitberücksichtigung der von W_{km} verschiedenen Energieterme W_{hi} (W_h ein i -facher Eigenwert) nach der unter a) gekennzeichneten Methode vollständig zu berechnen. Man findet als gestörte Eigenfunktion, vgl. (16):

$$\psi = \psi_{kl} + \sum' \sum_i \Phi_{hi} u_{hi} \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(W_h - W_k)t} - 1}{W_h - W_k} \quad (17)$$

$$\Phi_{hi} = \int \tilde{u}_{kl} H^1 [u_{hi}] d\tau.$$

Was die Anwendung dieser allgemeinen Ansätze anlangt, beschränken wir uns in diesem Abschn. auf die Störung von abgeschlossenen Systemen. Später wollen wir dieselben zur Berechnung der Lichtabsorption verwenden (Abschn. V, § 5). Bezüglich anderer unperiodischer Vorgänge verweisen wir auf den Bericht von G. Wentzel: „Die unperiodischen Vorgänge in der Wellenmechanik“, Physik. Zeitschr. **29**, 321, 1928.

§ 2. Anwendung auf Stark-Effekt und Zeeman-Effekt.

1. Stark-Effekt. Befindet sich ein Wasserstoffatom in einem nach der z -Achse gerichteten homogenen elektrischen Feld F , so ist zu der Hamilton-Funktion des ungestörten Keplerproblems ein Störungsmitglied $H^1 = eFz$ hinzuzufügen. Das ungestörte (nicht relativistische) System ist entartet, da einem Energiewert $W_n = -R\hbar/n^2$ noch mehrere (n^2) Quantenzahltripel n, l, m , zugeordnet werden können. Die konsequente Anwendung der in § 1 beschriebenen Methode wird dann darin bestehen, daß man zu-

nächst nach der Vorschrift von (5b) die Matrixelemente

$$\Phi_{nlm, n'l'm'} = eF \int z \tilde{u}_{nlm} u_{n'l'm'} d\tau \quad (18)$$

(u_{nlm} die Eigenfunktionen des Keplerproblems, Abschn. II, § 2, Gl. (33)), berechnet und hierauf eine algebraische Gleichung vom Typus (15) löst. Diese Methode, welche der von Bohr in die frühere Quantentheorie der Elektronenbahnen eingeführte Methode der säkularen Störungen entspricht, ist von Schrödinger für die Wellenmechanik durchgeführt worden. Es ergibt sich für die Energiestörung erster Ordnung die bekannte Term aufspaltungsformel:

$$\epsilon^{(1)} = \frac{3}{8} \frac{\hbar^2 F}{\pi^2 m e} n k = \frac{3}{8} \frac{\hbar^2 F}{\pi^2 m e} n (k_1 - k_2), \quad (19a)$$

wobei k eine Größe bedeutet, deren Wertemannigfaltigkeit und Vielfachheit mit derjenigen der Differenz der „parabolischen Quantenzahlen“ k_1 und k_2 ($k_1, k_2 = 0, 1, 2, \dots$) bei ursprünglicher Einführung parabolischer Koordinaten übereinstimmt, dieser Differenz also gleichgesetzt werden kann. Die Durchführung der Rechnung erweist sich indessen als ziemlich umständlich, so daß wir hier auf die Originalmitteilung verweisen²⁰⁾.

Auf rascherem Wege gelangt man zum Ziel, indem man das Problem gleich von Anfang an in parabolischen Koordinaten ξ_1, ξ_2 und dem Drehwinkel φ ansetzt (Separationsmethode). Die ursprüngliche partielle Differentialgleichung zerfällt dann in drei totale Differentialgleichungen mit ξ_1, ξ_2, φ als unabhängigen Veränderlichen; die Differentialgleichungen in ξ_1 und ξ_2 sind dann von solchem Typus, daß ihre Eigenwerte stets einfach sind (Sturm-Liouvillesches Eigenwertproblem), und man kann daher die einfachere Störungsrechnung des Falles der Nichtentartung anwenden. Auf diesem Wege läßt sich die Rechnung auch bis zu Störungsgliedern proportional mit F^2 ohne allzu großen Rechenaufwand durchführen (I. Waller²¹⁾ und G. Wentzel²¹⁾, vgl. auch A. Sommerfeld, Atom-bau¹⁶⁾; die Reihenmethoden dieser Autoren weichen zwar im einzelnen voneinander ab, knüpfen aber alle an die Separation der Variablen an). Man findet so für den Stark-Effekt zweiter Ordnung:

$$\epsilon^{(2)} = - \frac{\hbar^2 F^2}{16 (2\pi e)^6 m^3} n^4 \{ 17 n^2 - 3(k_1 - k_2)^2 - 9m^2 + 19 \}. \quad (19b)$$

($m = 0, 1, 2, \dots$, die φ entsprechende Quantenzahl; $n = m + k_1 + k_2 + 1$). Dabei zeigt es sich, daß der wellenmechanisch berechnete Term proportional mit F^2 gegenüber dem auf Grund der früheren Quantentheorie berechneten (Epstein) gewisse Abweichungen besitzt. Die Er-

fahrungen an H -Kanalstrahlen scheinen nach neuesten Untersuchungen von H. Rausch v. Traubenberg und R. Gebauer Formel (19b) zu bestätigen.

2. Zeeman-Effekt. Die Energieänderung des Wasserstoffatoms in einem äußeren homogenen Magnetfeld H ergibt sich auch wellenmechanisch am einfachsten im Anschluß an das Larmorsche Theorem: In bezug auf ein mit der Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{o} = \frac{1}{2} \frac{e}{\mu} \frac{H}{c}$ (μ = Elektronenmasse) um die z -Achse ($\vartheta = 0$) rotierendes Koordinatensystem r, ϑ, ψ ist die Bewegung eines punktförmigen Elektrons (bis auf Größen der Ordnung $\mathfrak{o}^2$) dieselbe wie im ruhenden Koordinatensystem r, ϑ, φ bei Abwesenheit des Magnetfeldes. Es muß daher auch die Energiefunktion für beide Systeme formal, d. h. bis auf die Bezeichnung der Koordinaten dieselbe sein. Nun ist die kinetische Energie in bezug auf das rotierende System:

$$\begin{aligned} T &= \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\psi}^2) \\ &= \frac{\mu}{2} [\dot{r}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta (\dot{\varphi} + \mathfrak{o})^2] \\ &= T^0 + p_{\varphi} \mathfrak{o} + \dots \end{aligned}$$

Dabei bedeutet T^0 die kinetische Energie im ruhenden System ohne Magnetfeld, $p_{\varphi} = m r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}$ des Impulsmoment um die z -Achse; es ist daher:

$$H^1 = p_{\varphi} \mathfrak{o} \rightarrow \frac{h \mathfrak{o}}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Wir untersuchen die magnetische Aufspaltung eines durch die Quantenzahlen n, l charakterisierten Spektralterms. Beachtet man, daß für das ungestörte Problem der von φ abhängige Faktor $e^{im\varphi}$ ist, also

$$\frac{\partial u_{nlm}}{\partial \varphi} = im u_{nlm},$$

so ergibt sich nach Gl. (5b) und mit Rücksicht auf Orthogonalität und Normierung der Eigenfunktionen u_{nlm} :

$$\begin{aligned} \Phi_{nlm, nlm'} &= \frac{h}{4\pi i} \cdot \frac{eH}{\mu c} \int \tilde{u}_{nlm} \frac{\partial u_{nlm'}}{\partial \varphi} d\tau \\ &= \frac{eH}{4\pi \mu c} m h \delta_{mm'}. \end{aligned} \quad (20)$$

Die Term aufspaltung wird daher nach (15) ebenso wie in der früheren Quantentheorie durch

$$\epsilon^{(1)} = \frac{eH}{4\pi \mu c} m h \quad (21)$$

gegeben, wobei m alle ganzzahligen Werte zwischen $-l$ und $+l$ durchläuft. Dieses Resultat

gilt nach Ableitung für ein beliebiges zentralsymmetrisches Atomfeld. Daß die „Matrix“ (20) nur Diagonalelemente in m besitzt und daher eine so einfache Erledigung der Aufgabe möglich ist, liegt daran, daß das Polarkoordinatensystem r, ϑ, φ dasjenige Koordinatensystem ist, in welchem sich das dynamische Problem des Wasserstoffatoms im homogenen Magnetfeld (ebenso wie in der früheren Theorie) separieren läßt.

§ 3. Resonanzentartung. Heliumatom. Homöopolare chemische Bindung.

Bei mechanischen Systemen, welche, wie die Atome, aus gleichen und gleichartigen Kräften unterworfenen Teilchen bestehen (Elektronen, Coulombsche Kräfte), tritt eine besondere, für die Quantenmechanik charakteristische Entartung auf, die sog. „Resonanz-“ oder „Austauschentartung“ (W. Heisenberg²³). Wir erläutern die hierbei auftretenden Verhältnisse zunächst an dem für die Atomdynamik wichtigsten Beispiele des Heliumatoms mit seinen zwei Elektronen.

1. Die Wellengleichung des He-Problems lautet²⁴):

$$\left. \begin{aligned} \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} &= H^0[\psi] + H^1[\psi] \\ H^0 &= T_1 + T_2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2}, H^1 = + \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

T_1 und T_2 bedeuten die kinetischen Energien der beiden Elektronen (als Operatoren aufzufassen), r_1 und r_2 ihre Abstände vom (ruhend angenommenen) Kern und r_{12} der gegenseitige Abstand derselben. Dabei fassen wir das Problem als ein Störungsproblem auf, indem wir uns zunächst die Wellengleichung des Zweielektronenproblems bei alleiniger Berücksichtigung der Coulombschen Anziehungskraft des Z -fach geladenen Kernes auf die beiden Elektronen gelöst denken ($Z = 2$: He, $Z = 3$: Li⁺, $Z = 4$: Be⁺⁺, usw.) und erst nachträglich die Wechselwirkung der Elektronen als „Störung“ berücksichtigen. Die Eigenfunktionen des ungestörten Problems sind einfach die Produkte aus den Eigenfunktionen des Keplerproblems, welche wir in Abschn. II, § 2 (Gl. (33)) ermittelt haben. Numerieren wir die beiden Elektronen bzw. deren Koordinaten in willkürlicher Weise durch die Ziffern (1) und (2) und bezeichnen wir die Wasserstoffeigenfunktionen kurz mit $\psi_n(1)$ und $\psi_m(2)$, wobei die Indizes n und m auf zwei beliebige Zustände hindeuten und speziell die Bedeutung der Hauptquantenzahlen dieser Zustände besitzen sollen, so ist bei Vernachlässigung von H^1

$$\psi = \psi_n(1) \psi_m(2) \quad (23a)$$

eine Lösung der Differentialgleichung (22), wobei

$$\left. \begin{aligned} \psi_n(1) &= u_n(1) e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t}, \\ \psi_m(2) &= u_m(2) e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t}, \\ \left(W_n &= -\frac{R h Z^2}{n^2}, \quad W_m = -\frac{R h Z^2}{m^2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Lösungen der Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi_n(1)}{\partial t} &= \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_1 - \frac{Z e^2}{r_1} \right\} \psi_n(1) \\ \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi_m(2)}{\partial t} &= \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_2 - \frac{Z e^2}{r_2} \right\} \psi_m(2) \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

sind, wie man sofort bei Multiplikation der ersten dieser Gleichungen mit $\psi_m(2)$, der zweiten mit $\psi_n(1)$ und darauffolgender Addition erkennt. Neben (23a) ist aber auch

$$\varphi = \psi_n(2) \psi_m(1) \quad (23b)$$

eine Lösung des ungestörten Problems. Da nach (24)

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \psi_n(1) \psi_m(2) \\ &= u_n(1) u_m(2) e^{\frac{2\pi i}{h} (W_n + W_m) t} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

und

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= \psi_n(2) \psi_m(1) \\ &= u_n(2) u_m(1) e^{\frac{2\pi i}{h} (W_n + W_m) t} \end{aligned} \right\}$$

zu demselben Eigenwert $W_n + W_m$ gehören, liegt also Entartung vor, und zwar eine einfache, welche nur dann aufgehoben ist, wenn $n = m$ ist, da in diesem Falle ψ und φ miteinander identisch werden. (Man mache sich deutlich, daß die beiden Funktionen ψ und φ für $n \neq m$ im sechsdimensionalen Konfigurationsraume der Koordinaten ganz verschiedene funktionale Abhängigkeit bedeuten. Die beim He-Problem auftretenden Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei dem in mathematischer Hinsicht so verwandten zweidimensionalen Problem einer schwingenden quadratischen Membran, bei welchem die Eigenwerte auch einfach entartet sind und die Entartung nur in dem Sonderfall fehlt, bei welchem die Anzahl der Knoten längs der x -Achsen gleich derjenigen längs der y -Achse m ist, wobei bei der Membran allerdings unter bestimmten zahlentheoretischen Bedingungen auch

noch mehrfach entartete Eigenwerte auftreten. Die Gleichheit der Seitenlängen der quadratischen Membran ist analog der Gleichheit der Elektronen beim He-Problem).

Wir wenden nunmehr das in § 1 erörterte Störungsverfahren an, indem wir mit $H^1 = \frac{e^2}{r_{12}}$ in die allgemeinen Formeln des Entartungsfalles eingehen. Zunächst seien die Matrixelemente

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{11} &= \int \frac{e^2}{r_{11}} u^2 d\tau, \quad \Phi_{12} = \Phi_{21} = \int \frac{e^2}{r_{12}} u v d\tau, \\ \Phi_{22} &= \int \frac{e^2}{r_{12}} v^2 d\tau \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

eingeführt, wobei zur Abkürzung

$$u = u_n(1) u_m(2), \quad v = u_n(2) u_m(1) \quad (28)$$

geschrieben ist und $d\tau = d\tau_1 \cdot d\tau_2$ das sechsdimensionale Volumelement der sämtlichen Freiheitsgrade der Elektronen bedeutet. Aus den Matrixelementen (27) berechnet sich nach (15) die Eigenwertstörung ε durch Auflösung der quadratischen Gleichung

$$\begin{vmatrix} \Phi_{11} - \varepsilon & \Phi_{12} \\ \Phi_{21} & \Phi_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (29)$$

Da nun $\Phi_{11} = \Phi_{22}$ und $\Phi_{12} = \Phi_{21}$ (Vertauschung der Argumente (1) und (2) bei den Integrationsvariablen, r_{12} symmetrisch in (1) und (2)), so folgt aus (29) und (16)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1,2} &= \Phi_{11} \mp \Phi_{12}, \\ W_{1,2} &= W_n + W_m + (\Phi_{11} \mp \Phi_{12}). \end{aligned} \quad (30)$$

Die zu den beiden Energietermen W_1 und W_2 , in welche $W = W_n + W_m$ aufspaltet, gehörigen Eigenfunktionen χ_1 und χ_2 sind nach (16) lineare Kombinationen der Eigenfunktionen des ungestörten Problems, d. h. es ist

$$\begin{aligned} \chi_{1,2} &= c_1 \psi + c_2 \varphi \\ &= (\gamma_1 u + \gamma_2 v) e^{\frac{2\pi i}{h} (W_n + W_m + \varepsilon_{1,2}) t}. \end{aligned} \quad (31)$$

Aus dem (14) entsprechenden linearen Gleichungssystem folgt dann bei Normierung der χ : $\gamma_1 = \mp \gamma_2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$, so daß χ , ausführlich geschrieben, in die beiden Hauptschwingungen zufällt:

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ u_n(1) u_m(2) - u_n(2) u_m(1) \} e^{\frac{2\pi i}{h} (W_n + W_m + \Phi_{11} - \Phi_{12}) t} \quad (32a)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ u_n(1) u_m(2) + u_n(2) u_m(1) \} e^{\frac{2\pi i}{h} (W_n + W_m + \Phi_{11} + \Phi_{12}) t} \quad (32b)$$

Von den Eigenfunktionen χ_1 und χ_2 ist χ_1 antisymmetrisch, d. h. χ_1 ändert bei Vertauschung der Nummern (1) und (2) der Elektronen sein Vorzeichen, χ_2 dagegen symmetrisch. Da Φ_{12} , wie eine Abschätzung ergibt, positiv ist, so gehören zu den antisymmetrischen Eigenfunktionen die tieferen, zu den symmetrischen die höheren Energieterme. Nun zerfällt erfahrungsgemäß das Helium-Spektrum in zwei Teilsysteme, das Orthohelium- und Parahelium-Spektrum, welche miteinander nicht kombinieren und wobei die Terme des ersten ($s, p, d, \dots$) tiefer als die entsprechenden Terme des zweiten ($S, P, D, \dots$) liegen; man wird daher die antisymmetrische Eigenschwingung dem Ortho-, die symmetrische dem Parahelium zusprechen. Bei den empirisch bekannten Termen des Heliums ist die Hauptquantenzahl des einen Elektrons gleich 1 zu setzen (etwa $n = 1$). Das empirische Termsystem entspricht dann Anregungszuständen des zweiten Elektrons einschließlich des Grundzustandes $n = m = 1$. Es stimmt dann mit der vorgenommenen Zuordnung überein, daß der Zustand $n = m = 1$ im Heliumspektrum nur einmal, und zwar im Para-System, als Grundterm $1S$ vorkommt (während ein Orthoterm $1s$ nicht existiert); denn für $n = m = 1$ liegt keine Entartung mehr vor, es existiert also nur eine, und zwar symmetrische Eigenfunktion:

$$\chi_2 = u_1(1) u_1(2) e^{\frac{2\pi i}{h} (2W_0 + \Phi_{11}) \cdot t} \quad (32c)$$

(W_0 Energie des Wasserstoff-Grundzustandes, $u_1 = u_{100}$ in II, Gl. (33); χ_1 würde identisch = 0 sein). Für die übrigen Terme ist die Differenz zwischen Para- und Orthoterm durch $2\Phi_{12}$ gegeben. Die Auswertung des hierfür angegebenen Integrals (27) ergibt, daß sich die Ortho-Para-Termdifferenz in erster Näherung größenordnungsmäßig in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt (Heisenberg l. c.). Von großer Bedeutung ist aber auch die genaue Berechnung der absoluten Größe des Grundterms $1S$, welcher nach spektroskopischen Messungen von Lyman experimentell genau bekannt ist (24,46 Volt), da für diesen die gegenseitige Störung der Elektronen besonders groß ist. Die Rechnung ist nach einem von Ritz herrührenden Näherungsverfahren, welches an ein der Wellengleichung äquivalentes Variationsprinzip anknüpft, von W. Kellner²⁵⁾ und neuerdings von E. A. Hylleraas²⁶⁾ bis zu solcher (sechste) Näherung durchgeführt worden, daß sich Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert bis auf ungefähr 0,01 Proz. ergab. Schließlich wird in Abschn. IV, § 3 der Nachweis geführt werden, daß Interkombinationen zwischen Ortho- und Para-Termen nicht (oder höchstens sehr schwach) vorkommen, wie es der

Erfahrung entspricht (s. auch unten). Man wird daher kaum mehr zweifeln, daß es der Quantenmechanik gelungen ist, das Heliumproblem, das allen Anstrengungen der früheren Quantentheorie getrotzt hatte, in seinen Grundzügen theoretisch zu bewältigen.

In prinzipieller Hinsicht ist es sehr bemerkenswert, daß in den Funktionen χ_1 und χ_2 die Argumente (1) und (2) in solcher Weise vorkommen, daß es nicht möglich ist, etwa dem einen Elektron den Zustand n , dem andern Elektron den Zustand m zuzuordnen. Vielmehr besagt offenbar der Umstand, daß die Koordinaten jedes der beiden Elektronen sowohl als Argument von u_n als auch von u_m in χ_1 und χ_2 auftreten, daß ein beständiger Platzwechsel der Elektronen in den Konfigurationen des ungestörten Systems (n, m) stattfindet. („Austausch-entartung“. Diese Deutung kann allerdings erst auf Grund der Erörterungen des Abschn. V tiefer begründet werden.) Hierin geht die wellenmechanische Störungstheorie über die frühere Quantentheorie der Elektronenbahnen hinaus; denn in letzterer hatte die gegenseitige Einwirkung der Elektronen nur säkulare Störungen in den Bahnelementen der Elektronen zur Folge. Damit hängt es auch zusammen, daß die frühere Quantentheorie die Aufteilung des He-Spektrums in die beiden Teilsysteme Ortho- und Parahelium nicht erklären konnte. Superponiert man, zu einem allgemeineren Integral von (22) übergehend, die beiden Hauptschwingungen χ_1 und χ_2 , so entstehen wegen der annähernd gleichen Frequenzen von χ_1 und χ_2 Schwebungen derart, daß die Schwingungszustände $\psi_n(1) \psi_m(2)$ und $\psi_n(2) \psi_m(1)$ im Rhythmus der Frequenz $2\Phi_{12}/h$ abwechseln. Man kann nun mit Heisenberg²³⁾ die Schwebungsfrequenz $2\Phi_{12}/h$ korrespondenzmäßig als Austauschfrequenz der Elektronen deuten, wenn man überhaupt einer Größe, welche kein klassisches Analogon besitzt, eine anschauliche Deutung beilegen will. (Da die hier auftretenden Schwebungen formal ganz analog den Resonanzschwebungen sind, wie sie bei zwei lose gekoppelten Pendeln gleicher Masse und Frequenz nach der klassischen Mechanik auftreten, so spricht man in der Quantenmechanik auch von „Resonanzentartung“).

Mit den bisherigen Erörterungen ist das Heliumspektrum qualitativ noch nicht vollständig erklärt: Es besitzt auch eine Feinstruktur, das Parahelium ist ein Singulett-, das Orthohelium ein Triplettenspektrum (mit allerdings sehr anomalen Lageverhältnissen der Komponenten). Die Feinstruktur hat (wie bei allen Multipletts) ihren Grund in dem Elektronenmagnetismus, den wir bisher nicht berücksichtigt haben. Es kann hier die Deutung der He-Feinstruktur mit

Heisenberg²⁴⁾ nur in einer nicht ganz entgültigen, auf die Vorstellungen der früheren Theorie teilweise basierenden Weise erläutert werden*). Wir denken uns die bisher punktförmig angenommenen Elektronen ersetzt durch Elektronenmagnete im Sinne der gewöhnlichen Modellvorstellung (Drehmoment $= -\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$, Magnetisches Moment $= 1$ Bohrsches Magneton, Impulsquantenzahl $s = \frac{1}{2}$). Das He-Atom befindet sich in einem (schwachen) äußeren Magnetfeld H . Berücksichtigt man zunächst die magnetische Wechselwirkung der Magneten aufeinander nicht, sondern nur die Wechselwirkung dieser mit H , so werden sich die Elektronenmagnete wegen der „Richtungsquantelung“ nur parallel oder antiparallel zu H einstellen können: $m_1, m_2 = \pm \frac{1}{2}$. Hieran ändert sich nichts, wenn man jetzt die magnetische Wechselwirkung der Elektronen mitberücksichtigt, und zwar unabhängig von dem Größenverhältnis der magnetischen Wechselwirkungen, sofern diese nur klein sind gegenüber den Coulombschen Kräften. Der Grund hierfür liegt in der Gleichheit der Elektronen, der zufolge auf die beiden Elektronen die gleichen Kräfte wirken und die daher wegen des Austauschs im Laufe der Zeit die gleichen „Bewegungen“ ausführen. Man wird nun den beiden Einstellungen zum Feld in formaler Weise Eigenfunktionen ω_+ () und ω_- () entsprechen lassen (wobei sich die Argumente dieser Funktion etwa auf die Polarwinkel der magnetischen Achsen der Elektronen beziehen können). Dann ergibt sich für die möglichen Kombinationen von Einstellungen der Elektronen folgendes Schema ($m_s = m_1 + m_2$):

m_1	m_2	m_s	Kombin. Eigenfunktionen
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+1$	$a = \omega_+(1)\omega_+(2)$
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$b = \omega_+(1)\omega_-(2)$
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$c = \omega_-(1)\omega_+(2)$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$d = \omega_-(1)\omega_-(2)$

Die Produkte der Eigenfunktionen der Schwerpunktskoordinaten $r_1, \vartheta_1, \varphi_1, r_2, \vartheta_2, \varphi_2$ in a, b, c, d sind dann die Eigenfunktionen des durch die hinzukommenden Freiheitsgrade der

Kreiselektronen ergänzten Systems (in nullter Näherung). Das System ist ersichtlich noch entartet, da die Zustände b und c , die bloßen Vertauschungen der Elektronen entsprechen, zu gleichen Energietermen gehören ($m_s = 0$). Eine entsprechende Störungsrechnung wie oben führt, da die magnetische Wechselwirkung der Elektronen ebenso wie die elektrische eine in den Argumenten (1) und (2) symmetrische Funktion ist, zu entsprechendem Resultat: Statt b und c tritt eine symmetrische und antisymmetrische Verbindung $b \mp c$ auf. Es existieren also im ganzen drei symmetrische und eine antisymmetrische Eigenfunktion, nämlich $a, b+c, d$ bzw. $b-c$. Die zu ersteren gehörigen magnetischen Quantenzahlen sind: $m_s = +1, 0, -1$, für letztere ist $m_s = 0$. Die symmetrischen Eigenfunktionen bilden daher ein Triplettssystem ($s = 1$), die unsymmetrische Eigenfunktion entspricht einem Singulettssystem ($s = 0$). Als Eigenfunktionen des Gesamtsystems ergeben sich so folgende Kombinationen:

$$(\psi - \varphi)(b - c), \quad (\psi + \varphi)\begin{pmatrix} a \\ b+c \\ d \end{pmatrix} \quad (A)$$

$$(\psi - \varphi)\begin{pmatrix} a \\ b+c \\ d \end{pmatrix}, \quad (\psi + \varphi)(b - c). \quad (B)$$

Erfahrungsgemäß ist von den beiden Gruppen (A) und (B) nur die antisymmetrische Gruppe (B) realisiert (Ortho-Triplett und Para-Singulett). Dies ist in Übereinstimmung mit dem Paulischen Ausleseprinzip (allerdings vorläufig ein rein formales, aber empirisch durch die Systematik der Spektren sehr erhärtetes Prinzip), das verbietet, daß die Quantenzahlen von irgend zwei Teilchen eines mechanischen Systems vollständig miteinander übereinstimmen. Im Grundzustand sind die Quantenzahlen der Schwerpunktsbewegung für beide Elektronen dieselben: $n = 1, l = m = 0$. Das Paulische Prinzip fordert daher, daß die Quantenzahlen der magnetischen Orientierung der Elektronen (gegen ein die Entartung aufhebendes Magnetfeld) verschieden sind, d. h., daß die Spinmomente entgegengesetzt gerichtet sein müssen. Es kann also nur dasjenige System in der Natur verwirklicht sein, dessen Grundzustand dem Singulettssystem angehört, d. i. das Termensystem (B). Daß eine derartige Ablösung eines Teilsystems vom Gesamttermensystem überhaupt möglich ist, beruht darauf, daß Interkombinationen zwischen den beiden Teilsystemen nicht auftreten (vgl. auch E. Wigner²⁷⁾). Heisenberg²⁴⁾ weist darauf hin, daß Interkombinationen zwischen den Termgruppen (A) und (B) in Strenge nicht vorkommen können, während Interkombinationen zwischen dem Ortho- und Parasystem in einer

*) Eine exakte theoretische Begründung der He-Feinstruktur liefert z. B. die Gruppentheorie, man vgl. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig 1928, insbesondere Kapitel IV, § 38.

relativen Stärke vom Verhältnis der magnetischen zu den elektrischen (Coulombschen) Wechselwirkungskraften zu erwarten sind. Tatsächlich ist eine schwache Interkombinationslinie $1S - 2P$ von Lyman²⁸⁾ beobachtet worden. Auch die relative, sehr anomale Lage der einzelnen Triplettkomponenten konnte von Heisenberg näherungsweise und in Übereinstimmung mit der Erfahrung theoretisch berechnet werden.

2. H_2 -Molekel. W. Heitler und F. London²⁹⁾ haben die Störungstheorie auf das grundlegende Problem der Wechselwirkung zweier im Grundzustande befindlichen Wasserstoffatome angewandt, wobei sich eine quantentheoretische Deutung der charakteristischen Verhaltensweisen zweier H -Atome, Bindung zu H_2 -Molekel bzw. elastische Reflexion, ergab.

Der Gang der Störungsrechnung ist in allen Stücken ganz analog demjenigen beim Heliumatom. Als Ausgangssystem betrachte man zwei H -Atome, deren Kerne im Abstand R voneinander festgehalten werden, wobei eine Wechselwirkung zwischen den Atomen zunächst nicht stattfinden soll. Die Kerne bezeichnen wir durch a und b , die Elektronen durch die Ziffern 1 und 2. Im ungestörten System können wir die Elektronen 1, 2 noch in doppelter Weise auf die Kerne a , b verteilen; die zugehörigen Wasserstoffeigenfunktionen seien $\psi_a(1)$, $\psi_b(2)$ einerseits und $\psi_a(2)$, $\psi_b(1)$ andererseits. Die Abstände der Elektronen vom Kern a bezeichnen wir mit r_{a1} bzw. r_{a2} , die vom Kern b entsprechend mit r_{b1} und r_{b2} , der gegenseitige Abstand der Elektronen sei r_{12} . Es ist also, vgl. II, Gl. (33'):

$$\left. \begin{aligned} \psi_a(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{a1}}{a_0}}, \quad \psi_a(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{a2}}{a_0}} \\ \psi_b(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{b1}}{a_0}}, \quad \psi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{b2}}{a_0}} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

$$\left. \begin{aligned} W_a &= 2W_0 + \frac{\Phi_{11} + \Phi_{12}}{1 + S}, \quad W_b = 2W_0 + \frac{\Phi_{11} - \Phi_{12}}{1 - S} \\ \Phi_{11} &= \Phi_{22} = \frac{1}{2} \int (V_1^1 \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) + V_2^1 \psi_a^2(2) \psi_b^2(1)) d\tau_1 d\tau_2 \\ \Phi_{12} &= \Phi_{21} = \frac{1}{2} \int (V_1^1 + V_2^1) \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Die Berechnung der Größen W_a und W_b als Funktionen des Kernabstandes R ist von Y. Sugiyama³⁰⁾ vollständig durchgeführt worden; das Ergebnis zeigt umstehende Figur 3 (der Term $2W_0$ ist dabei nicht berücksichtigt). Man sieht, daß der Verlauf der Kurven α und β ein sehr verschiedener ist. Während α (symmetrisch) ein ausgeprägtes Minimum besitzt, zeigt β (antisymmetrisch) ein stetes Anwachsen mit kleiner

Als Eigenfunktionen des ungestörten Systems wird man die beiden Kombinationen: $\psi_a(1) \cdot \psi_b(1)$ und $\psi_a(2) \cdot \psi_b(1)$ ansehen. Bei Anwendung des Störungsverfahrens von § 1 ergeben sich dann als diejenigen normierten Eigenfunktionen (nullter Näherung), an welche sich die gestörten Eigenfunktionen stetig anschließen:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{\sqrt{2+2S}} \{ \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_a(2) \psi_b(1) \}, \\ \beta &= \frac{1}{\sqrt{2-2S}} \{ \psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_a(2) \psi_b(1) \}, \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

wobei

$$S = \int \psi_a(1) \psi_a(2) \psi_b(1) \psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2.$$

Die potentielle Energie V spaltet nun in verschiedener Weise in $V^0 + V^1$ auf (V^0 potentielle Energie des ungestörten Systems, V^1 Störungsenergie), je nachdem, wie man im Ausgangssystem die Elektronen 1 und 2 auf die Kerne a und b verteilt; für die Eigenfunktion $\psi_a(1) \cdot \psi_b(2)$ ist:

$$\left. \begin{aligned} V_1^0 &= -e^2 \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} \right), \\ V_1^1 &= e^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right), \end{aligned} \right\} \quad (35a)$$

für $\psi_a(2) \psi_b(1)$:

$$\left. \begin{aligned} V_2^0 &= -e^2 \left(\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} \right), \\ V_2^1 &= e^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right). \end{aligned} \right\} \quad (35b)$$

Dieser Umstand bewirkt es, daß sich die Formeln für die Matrixelemente der Störungsfunktion Φ_{ik} etwas komplizierter gestalten als beim He-Problem. Man erhält für die Eigenwerte W_a und W_b bei einer in den Koordinaten der Elektronen und Kerne symmetrischen Schreibweise*):

*) Daß die Formeln (34) und (36) gegenüber den entsprechenden Formeln (32) und (30) beim He-Problem die charakteristischen Nenner enthalten, rührt daher, daß wir hier nicht von einer Orthogonalität der auf verschiedene Kerne a und b bezogenen Eigenfunktionen ψ_a und ψ_b Gebrauch machen können. Beim Helium hat wegen der Orthogonalität und Normierung der ψ_n und ψ_m das S entsprechende Integral den Wert 0 oder 1, je nachdem $n \neq m$ oder $n = m$ ist (im letzteren Falle existiert nur die symmetrische Lösung, $W_\beta = \infty$).

werdendem R . Die beiden Kurven entsprechen den beiden möglichen Reaktionsweisen zweier Wasserstoffatome: α bietet die Möglichkeit einer Bindung der Atome in demjenigen Abstand R , welche dem Minimum von W_a entspricht*), β dagegen liefert beständig Abstoßung und entspricht daher einer elastischen Reflexion der Atome. Auch die Dissoziationsarbeit (theor. 3,2, beob. 4,4 Volt), das Trägheitsmoment (theor. 5,2, beob. $4,7 \cdot 10^{-41}$ g cm²) und die Frequenz der Eigenschwingung der H_2 -Molekel

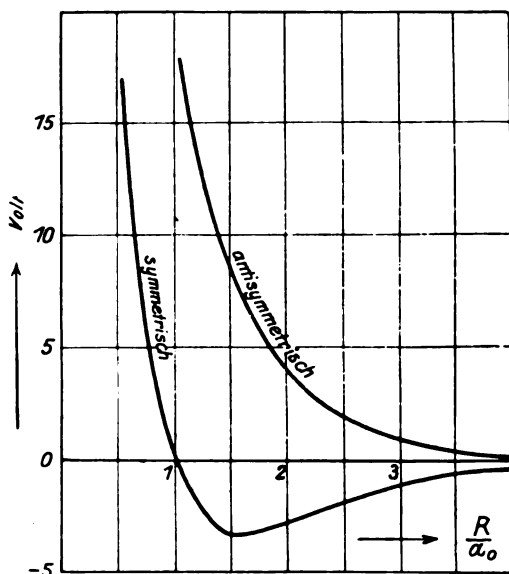


Fig. 3. Wechselwirkung zweier neutraler H -Atome.

(theor. 4, 8, beob. $4 \cdot 10^3$ sec⁻¹) ergeben sich in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung (erste Näherung!).

Die Möglichkeit einer homöopolaren Bindung $H + H \rightarrow H_2$ beruht wegen des Paulischen Prinzips übrigens wesentlich auf der Tatsache des Elektronspins. Denn da sich die beiden H -Atome im Grundzustand befinden und daher die Quantenzahlen n, l, m der Schwerpunktsbewegung der Elektronen für beide Atome dieselben sind, so ist die in den Koordinaten der Elektronenschwerpunkte symmetrische Eigenlösung nur deshalb möglich, weil die Spineigenfunktion einen antisymmetrischen Faktor beisteuern kann (Spinmomente antiparallel!); denn das Paulische Prinzip verlangt im ganzen eine antisymmetrische Eigenfunktion (s. auch unten). Zugleich folgt daraus, daß die H_2 -Molekel ebenso wie der He -Grundzustand

diamagnetisch ist. Der Lösung β entspricht andererseits eine Parallelrichtung der Spinmomente.

3. Mehrkörperproblem und homöopolare chemische Bindung. Geht man allgemein zu mechanischen Systemen über, welche aus N gleichen Teilchen (Elektronen) bestehen, so nimmt der Entartungsgrad sehr rasch zu, entsprechend den $N!$ möglichen Vertauschungen (Permutationen) der Teilchen unter sich. Die Störungsrechnung liefert dann zunächst $N!$ Eigenfunktionen nullter Näherung (als lineare Funktionen der durch Vertauschung der Argumente auseinander hervorgehenden ursprünglichen Eigenfunktionen), welche aber nachträglich durch das Pauli-Prinzip stark eingeschränkt werden. Dieses findet nach Heisenberg und Dirac³¹⁾ seinen allgemeinsten wellenmechanischen Ausdruck in dem Postulat: In der Natur sind nur diejenigen stationären Zustände realisiert, für welche die zugehörigen Eigenfunktionen antisymmetrischen Charakter haben, d. h. bei Vertauschung der Argumente irgend zweier Teilchen ihr Vorzeichen wechseln. Diese allgemeinste Formulierung umfaßt auch die Möglichkeit, ein Spinmoment für die Teilchen anzunehmen. Da es nun immer nur zwei verschiedene Einstellungen der Spinmomente gibt, so läßt sich das Paulische Prinzip unter Absehung vom Drall auch folgendermaßen formulieren: Für die in der Natur realisierten stationären Zustände kann die zugehörige Eigenfunktion der Schwerpunktskoordinaten nur paarweise symmetrisch von den Teilchen abhängen; diejenigen Paare von Elektronen, von welchen die Eigenfunktionen symmetrisch abhängen, haben entgegengesetzten Drall; sie werden äquivalent gebundene Elektronen genannt.

Das Pauli-Prinzip erweist sich in dieser Form von ausschlaggebender Bedeutung nicht nur für den Bau der Atome und deren Spektren (Schalenaufbau der Atome und Periodisches System der Elemente), sondern auch, wie Heitler und London³²⁾ in grundlegenden Arbeiten gezeigt haben (l. c.), ganz allgemein für die Betätigung und Absättigung der homöopolaren Valenzkräfte (Kovalenzen) in der Chemie, die sich hiernach als quantenmechanische Austauscheffekte deuten lassen. Aus der Theorie folgt z. B. ohne weiteres, daß sich Edelgase im Grundzustand nicht homöopolar betätigen können. Bei der Untersuchung der Wechselwirkung zweier He -Atome ergibt sich nämlich, daß diese wegen der starken Einschränkung der Vertauschungsmöglichkeiten durch das Pauli-Prinzip infolge der vollständigen Besetzung der K -Schale der He -Atome nur auf eine einzige Weise miteinander reagieren können, und zwar auf eine solche, welche

*) Die Berechtigung für eine erste Näherung die Kerne festzuhalten, statt ihre Bewegung durch eine Schrödingersche Differentialgleichung zu beschreiben, ergibt sich aus einer Arbeit von M. Born und R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

einer beständigen Abstoßung der Atome entspricht. Dasselbe gilt allgemein für die Wechselwirkung abgeschlossener Schalen, d. h. solcher Elektronenkonfigurationen, welche aus lauter äquivalent gebundenen Elektronen bestehen. Aber auch dann, wenn nur das eine Atom eine abgeschlossene Schalenkonfiguration besitzt, ist eine kovalente chemische Bindung mit einem andern Atom offenbar nicht möglich, da die Elektronen des einen Atoms schon paarweise symmetrisch miteinander verknüpft sind. Hat dagegen einmal eine kovalente chemische Bindung zwischen zwei Elektronen getrennter Atome stattgefunden, so ist die Valenz „abgesättigt“; es erlöschen die Valenzkräfte, da eine weitere symmetrische Verknüpfung zwischen einem der Elektronen mit irgendeinem andern Elektron nicht mehr möglich ist, es sei denn, daß die ursprüngliche Bindung aus energetischen Gründen gelöst wird. Neue Bindungsmöglichkeiten entstehen, wenn die Atome angeregt werden, wodurch eine symmetrische Verknüpfung aufgehoben werden kann. Ob im einzelnen Fall die Bindung wirklich eintritt und wie groß ihre Bindungsstärke sein wird (Dissoziationsarbeit), läßt sich ohne qualitative Kenntnis der quantenmechanischen Austauschglieder natürlich nicht absehen. In bezug auf alle Einzelfragen muß auf die genannten Arbeiten verwiesen werden, sowie auf den zusammenfassenden Bericht von F. London in „Quantentheorie und Chemie“, S. Hirzel, Leipzig 1928*).

IV. Abschnitt.

Schrödingers elektrodynamische Deutung der Wellen. Intensität von Spektrallinien.

Der Wellenfunktion ψ ist bisher eigentlich nur eine formale Bedeutung zugekommen. Es wird sich nun etwa darum handeln, ob die Wellenfunktion in solcher Weise zum elektromagnetischen Felde in Beziehung gebracht werden kann, daß die empirisch bekannten spektralen Gesetzmäßigkeiten der Atomsysteme, wie das Rydbergsche Kombinationsprinzip, Auswahl- und Polarisationsregeln, auf eine einfache Weise beschrieben werden können. Ein solcher Versuch stammt von Schrödinger³³⁾ her. Allerdings wird das Problem der Wechselwirkung der Materie mit dem Strahlungsfeld in der Schrödingerschen Fassung noch nicht restlos gelöst, was daran liegt, daß wir hier das über die eigentliche Quantenmechanik hinausliegende schwierige Gebiet der Quantenelektrodynamik betreten. Dagegen werden wir auf die der reinen Quantenmechanik angehörige Frage nach dem Zusammen-

hang von Wellen- und Korpuskelbewegung eine ziemlich befriedigende Antwort geben können (s. die statistische Deutung der Wellenfunktion ψ , Abschn. V).

§ 1. Allgemeine Ansätze.

Nach der Hypothese von Schrödinger besitzt ein einem Atomsystem angehörendes Elektron keine punktförmige Ladung bzw. keine subatomare Größenausdehnung, sondern seine Ladung ist über den ganzen Bereich des Atoms mit größerer oder geringerer Dichte kontinuierlich verteilt zu denken. Beschränken wir uns zunächst auf den Fall des Einelektronproblems, so ist nach Schrödinger die räumliche Ladungsdichte ϱ gegeben durch:

$$\varrho = -e\psi\bar{\psi}. \quad (1)$$

(— e die Gesamtladung des Elektrons.) Die Erhaltung der Ladung ist dabei durch die Normierungsbedingung I, Gl. (58):

$$\int \psi\bar{\psi} d\tau = 1$$

gewährleistet. Da, wie wir sahen, die Kontinuitätsgleichung I, Gln. (60) und (61):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi\bar{\psi}) + \frac{h}{4\pi im} \operatorname{div}(\psi \operatorname{grad} \bar{\psi} - \bar{\psi} \operatorname{grad} \psi)$$

besteht, so gilt auch der differenzielle Erhaltungssatz der Ladung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} J = 0,$$

wenn die spezifische Stromstärke J durch

$$J = -\frac{eh}{4\pi im}(\psi \operatorname{grad} \bar{\psi} - \bar{\psi} \operatorname{grad} \psi) \quad (2)$$

definiert wird (ϱ und J reell). Wir haben also nach diesem Bilde an Stelle der Bewegung punktförmiger Ladungen in der früheren Theorie eine fluktuierende Ladungsverteilung, deren elektrodynamische Einwirkung auf das Strahlungsfeld nunmehr zu untersuchen ist.

Der allgemeinste Schwingungszustand, welcher nach der Wellenmechanik einem abgeschlossenen atomaren System zugeordnet werden kann — wir setzen der Einfachheit halber nur diskrete Eigenwerte voraus — wird nach I, Gl. (55) durch

$$\psi = \sum_n c_n u_n e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} \quad (3)$$

ausgedrückt, wobei die c_n (sofern keine störenden Kräfte einwirken) komplexe Konstanten bedeuten. Die zugehörige Ladungsverteilung ist nach (1):

$$\varrho = -e \sum_n |c_n|^2 |u_n|^2 - e \sum_{n \neq m} c_n \bar{c}_m u_n \bar{u}_m e^{\frac{2\pi i}{h} (W_n - W_m) t}. \quad (4)$$

*) Vgl. auch den Artikel von F. London in Naturwiss. 17, 516, 1929 (Planck-Heft).

Es ist bemerkenswert, daß die hier auftretenden Frequenzen mit den quantentheoretischen Frequenzen $(W_n - W_m)/h$ übereinstimmen. Diese sind (wenigstens im optischen Gebiet) im Gegensatz zu

den relativistischen Frequenzen $\nu_n = \frac{1}{h}(mc^2 + W_n)$

eines einzelnen Schrödingerschen Schwingungszustandes n so niedrig, daß die entsprechende Lichtwellenlänge groß ist gegen die mittleren Atomdimensionen. Die Ausstrahlung der zeitlich veränderlichen Ladungsdichte kann daher nach klassischen Gesetzen einfach nach dem elektrischen Dipolmoment des Atoms beurteilt werden. Bezeichnen wir die x -Komponente desselben mit η_x und führen wir das „Matrixelement“

$$x(nm) = \int x u_n \bar{u}_m d\tau, \quad d\tau = dx dy dz \quad (5)$$

ein, so ist nach (4):

$$\left. \begin{aligned} \eta_x &= \int (-ex) \psi \bar{\psi} d\tau = -e \sum_n |c_n|^2 x(nn) \\ &\quad - e \sum_{n \neq m} \sum_m c_n \bar{c}_m x(nm) e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)t} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Das erste Glied liefert zur Ausstrahlung keinen Beitrag; die Doppelsumme aber gibt zur Emission der Frequenzen

$$\nu_{nm} = \frac{1}{h}(W_n - W_m)$$

Anlaß, im Einklang mit dem Rydbergschen Kombinationsprinzip. Darüber hinaus werden wir aber auch erwarten dürfen, daß auch die Berechnung der Intensitäten auf Grund von (6) möglich sein wird. Die Doppelsumme in (6) stellt ja das periodisch schwankende Dipolmoment einer Reihe von virtuellen Oszillatoren dar, welche den einzelnen quantentheoretischen Frequenzen ν_{nm} zugeordnet sind. Die Vermutung liegt nahe, daß diese Oszillatoren das Strahlungsfeld hinsichtlich der Intensitäten quantitativ richtig bestimmen und daß somit durch (6) die Intensitätsaussagen des Bohrschen Korrespondenzprinzips quantitativ verschärft werden³⁴⁾. — Ist

$$\eta_x(nm) = -ec_n \bar{c}_m x(nm) e^{2\pi i \nu_{nm} t}$$

die den Übergang $n \rightarrow m$ charakterisierende Partialschwingung der Dipolkomponente η_x , so ist deren klassisch berechnete Intensität (Energieausstrahlung pro Sekunde über allen Richtungen) proportional dem Quadrat von $|\eta_x(nm)|$ und der vierten Potenz der Frequenz:

$$\begin{aligned} I_{nm} &= \frac{4}{3c^3} (2\pi \nu_{nm})^4 |\eta_x(nm)|^2 \\ &= \frac{4e^2}{3c^3} (2\pi \nu_{nm})^4 |c_n|^2 |c_m|^2 |x(nm)|^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Hiernach ist also die Intensität einer Spektral-

linie im wesentlichen durch das Quadrat des zugehörigen Matrixelements $x(nm)$ bestimmt. — Ebenso ergeben sich, wenn man das Verhältnis der Dipolmomente $\eta_x : \eta_y : \eta_z$ und die zugehörigen Phasen ins Auge faßt, ganz bestimmte Aussagen über die Polarisierung der Spektrallinien.

Wir bemerken jedoch gleich hier, daß die Formel (7) in einem Punkte unzulänglich ist, nämlich was die Abhängigkeit der Intensität von den Konstanten c_n, c_m anlangt. Diese Konstanten, welche in (3) in ihren Verhältnissen willkürlich vorgegeben werden können und von der Atomstruktur unabhängig sind, haben offenbar mit der Anregung zu tun (die Anregung ist proportional $|c_n|^2$ bzw. $|c_m|^2$ vgl. V, § 2); die Intensität einer Spektrallinie (n, m) wäre dann also proportional der Anregung des Anfangsniveaus n und des Endniveaus m . Nun lehrt aber die Erfahrung, daß Spektrallinien mit normaler Intensität auch dann emittiert werden können, wenn das Endniveau des Übergangs nicht angeregt ist, d. h. wenn $c_m = 0$ ist ($W_n > W_m$). Die Proportionalität der Intensität mit $|c_n|^2$ ist richtig, nicht aber die mit $|c_m|^2$, wenn n der energetisch höhere Zustand ist. Diesem Übelstand kann man nach Dirac³⁵⁾ dadurch abhelfen, daß man die Amplituden c_n, c_m selbst einer Quantisierung unterwirft; doch können wir auf diese Fragen, die bereits außerhalb des Gebiets der reinen Quantenmechanik liegen, hier nicht weiter eingehen. Wir begnügen uns deshalb im folgenden damit, allein diejenigen Faktoren in (7) zu diskutieren, welche von der Anregung unabhängig sind.

§ 2. Beispiele. Auswahl- und Intensitätsregeln.

a) Linearer harmonischer Oszillator.

Das für die Intensitäten maßgebende Matrixelement (5) wird für den linearen harmonischen Oszillator mit Rücksicht auf II, Gl. (4) und (10):

$$x(nm) = A_n A_m \int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) d\xi. \quad (8)$$

Die Normierungskonstanten A_n sind dabei so zu definieren, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_n^2 dx = \frac{A_n^2}{|a|} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi = 1$$

wird. Nun hat das hierin auftretende Integral den Wert*) $2^n n! \sqrt{\pi}$; es ist also

$$A_n^2 = \frac{1}{|a|} \frac{2^n n! \sqrt{\pi}}{2^n n! \sqrt{\pi}} \quad (9)$$

*) Vgl. Courant-Hilbert I, S. 77, Gl. (65).

Ferner besteht für die Hermiteschen Polynome die Beziehung*)

$$2\xi H_n(\xi) = H_{n+1}(\xi) + 2n H_{n-1}(\xi); \quad (10)$$

daher können wir für (8) auch schreiben:

$$x(nm) = \frac{A_n A_m}{2\alpha} \int e^{-\xi^2} \{ H_{n+1}(\xi) + 2n H_{n-1}(\xi) \} \cdot H_m(\xi) d\xi. \quad (8')$$

Man sieht, daß dieser Ausdruck wegen der Orthogonalitätsbedingung der Hermiteschen Polynome nur dann einen von Null verschiedenen Wert besitzt, wenn $m = n + 1$ oder $m = n - 1$. Es verschärft sich also die Intensitätsregel zu dem Auswahlprinzip: $n \rightarrow n + 1$ oder $n \rightarrow n - 1$. Die diesen Übergängen entsprechende (im ersten Falle absorbierte, im zweiten emittierte) Frequenz $(W_n - W_m)/h = \pm \frac{\omega}{2\pi}$, vgl. II, Gl. (11), ist also gleich der Eigenfrequenz des Oszillators. Die zugehörigen Matrixelemente $x(n, n + 1)$ und $x(n, n - 1)$ lassen sich nunmehr nach (8') und (9) leicht berechnen. Man findet:

$$\begin{aligned} x(n, n + 1) &= \frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \frac{A_n}{A_{n+1}} = \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}} \\ x(n, n - 1) &= \frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \frac{A_n}{A_{n-1}} = \sqrt{\frac{n}{2\alpha}} \end{aligned} \quad (11)$$

Damit ist nach (7) die Intensitätsberechnung im wesentlichen durchgeführt.

b) Auswahlregeln für azimutale und magnetische Quantenzahl. Intensitäten beim Zeemaneffekt.

Zu den empirisch bestgesicherten Tatsachen über Intensitäten gehören die Auswahlregeln für die spektral zulässigen Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus. Wir zeigen, daß sich die empirisch bekannten Auswahlregeln für

die azimutale und magnetische Quantenzahl aus dem gewöhnlichen Modell eines Zentralatoms mit Leuchtelektron nach den aufgestellten Regeln leicht ableiten lassen.

Die Eigenfunktionen eines in einem beliebigen zentralsymmetrischen Kraftfeld befindlichen Elektrons haben nach II, Gl. (14) und (20) die Gestalt

$$u_{nlm} = R_{nl}(r) P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}.$$

Der Faktor R_{nl} , welcher die Abhängigkeit von r ausdrückt, welche je nach der Natur des Kraftfelds verschieden ist. Im übrigen ändert aber auch das Einschalten eines schwachen homogenen Magnetfeldes in Richtung der Polarachse $\vartheta = 0$ nichts an der allgemeinen Gestalt der Eigenfunktionen. Greifen wir aus dem gesamten wellenmechanischen Dipolmoment des Leuchtelektrons, welches einer beliebigen gleichzeitigen Anregung der durch (l, n, m) charakterisierten Zustände entspricht, eine einzelne Partialschwingung $n, l, m \rightarrow n', l', m'$ heraus, so sind deren Komponenten nach den drei Koordinatenachsen:

$$\left. \begin{aligned} \eta_x &= -e \int x u_{nlm} u_{n'l'm'}^* d\tau, \\ \eta_y &= -e \int y u_{nlm} u_{n'l'm'}^* d\tau, \\ \eta_z &= -e \int z u_{nlm} u_{n'l'm'}^* d\tau, \\ d\tau &= r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Es ist nun für das folgende bequem, die Komponenten η_x und η_y in $(\eta_x + i\eta_y)$ und $(\eta_x - i\eta_y)$ komplex zusammenfassen*). Beachten wir, daß

$x = r \sin \vartheta \cos \varphi$, $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$, $z = r \cos \vartheta$,
 $(x + iy) = r \sin \vartheta e^{i\varphi}$, $(x - iy) = r \sin \vartheta e^{-i\varphi}$,
 und denken wir uns in (12) die Integration über r gleich ausgeführt, was wir im folgenden durch einen Faktor C zum Ausdruck bringen, so erhalten wir, indem wir die Quantenzahlen n und n' von nun an unterdrücken:

$$\left. \begin{aligned} (\eta_x + i\eta_y)(lm, l'm') &= C \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \cdot \sin \vartheta e^{i\varphi} \cdot L \\ (\eta_x - i\eta_y)(lm, l'm') &= C \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \cdot \sin \vartheta e^{-i\varphi} \cdot L \\ \eta_z(lm, l'm') &= C \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot L, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

wobei zur Abkürzung

$$L = P_l^m(\cos \vartheta) P_{l'}^{m'}(\cos \vartheta) e^{i(m-m')\varphi} \quad (13')$$

eingeführt worden ist. Da nun in (13) und (13') der Winkel φ nur in der Exponentialfunktion auftritt und m und m' ganze Zahlen bedeuten, so

haben die Integrale in (13) offenbar nur dann einen nicht-verschwindenden Wert, wenn im ersten Falle $m' = m + 1$, im zweiten $m' = m - 1$ und

1

*) Vgl. Courant-Hilbert I, S. 76, Gl. (61).

*) Dann entspricht nämlich $\eta_x \pm i\eta_y = \text{const} \cdot e^{i\omega t}$ einem in der xy -Ebene rechts- bzw. linksdrehenden Dipolmoment und damit einer rechts- bzw. linkszirkular polarisierten Lichtwelle, je nach dem Vorzeichen der Konstanten.

im letzten $m' = m$ ist. Wir gelangen somit zu den aus der Quantentheorie des Zeemaneffektes bekannten Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl m :

$$m \rightarrow \begin{cases} m \pm 1 \\ m \end{cases} \quad (14)$$

Dabei entsprechen die beiden ersten Fälle einer in der xy -Ebene rechts bzw. links zirkular polarisierten Lichtwelle, der letzte Fall einer nach der z -Achse linearen Polarisation, ganz in Übereinstimmung mit den auf Grund des Korrespondenzprinzips gewonnenen Ergebnissen der früheren Theorie.

Die nach Ausführung der Integration nach φ allein übrig bleibenden Integrale sind die folgenden:

$$\left. \begin{aligned} (\eta_x + i\eta_y)(l, m; l', m+1) &= 2\pi C \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \cdot \sin \vartheta P_l^m P_{l'}^{m+1}, \\ (\eta_x - i\eta_y)(l, m; l', m-1) &= 2\pi C \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \cdot \sin \vartheta P_l^m P_{l'}^{m-1}, \\ \eta_z(l, m; l', m) &= 2\pi C \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \cdot \cos \vartheta P_l^m P_{l'}^m. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Nun gelten für die Kugelfunktionen P_l^m die Relationen*:

$$\left. \begin{aligned} (2l+1) \sin \vartheta P_l^m &= P_{l+1}^{m+1} - P_{l-1}^{m+1}, \\ (2l+1) \sin \vartheta P_l^m &= (l-m)(l-m+1) P_{l+1}^{m-1} \\ &\quad - (l+m)(l+m-1) P_{l-1}^{m-1}, \\ (2l+1) \cos \vartheta P_l^m &= (l-m+1) P_{l+1}^m \\ &\quad + (l-m) P_{l-1}^m. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Substituiert man die Ausdrücke (16) der Reihe nach in die in entsprechender Zeile in (15) auftretenden Integrale und berücksichtigt die für P_l^m gültigen Orthogonalitätsrelationen, so sieht man, daß die Integrale in (15) wieder nur dann einen von Null verschiedenen Wert besitzen, wenn $l' = l \pm 1$ ist. Die Orthogonalitätsbedingungen lauten nämlich:

$$\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \sin \vartheta d\vartheta = \begin{cases} 0 & \text{für } l' \neq l \text{ oder } m' \neq m, \\ \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} = \frac{1}{N_l^{m/2}} & \text{für } l' = l \text{ und } m' = m. \end{cases} \quad (17)$$

Damit sind die Auswahlregeln für die azimutale Quantenzahl gewonnen:

$$l \rightarrow l \pm 1, \quad (18)$$

*) Aus Jahnke-Emde, Funktionentafeln, Nr. 3 und 4, S. 80 leicht abzuleiten.

welche die Grundlage für die Serienordnung der Atomspektren bildet.

Ein weiterer Schritt führt zu den expliziten Ausdrücken für die (relativen) Intensitäten der im schwachen Magnetfeld erscheinenden Zeemankomponenten. Hierzu ist es nur erforderlich, die Kugelfunktionen P_l^m zu normieren, d. h. mit Faktoren N_l^m zu versehen derart, daß $\Pi_l^m = N_l^m P_l^m$ und analog zu (17) gilt:

$$\int_0^\pi \Pi_l^m \Pi_{l'}^{m'} \sin \vartheta d\vartheta = \begin{cases} 0 & \text{für } l' \neq l \text{ oder } m' \neq m, \\ 1 & \text{für } l' = l \text{ oder } m' = m, \end{cases} \quad (17')$$

sodann die rechten Seiten in (15) mit den entsprechenden Normierungsfaktoren zu multiplizieren und die Integrale auszuwerten. Die Normierungsfaktoren N_l^m sind aus (17) zu entnehmen. Berechnet man z. B. die Komponenten, welche einem Übergang $l \rightarrow l-1$ entsprechen, so ergibt sich aus (15), (16) und (17) nach einfacher Rechnung:

$$\left. \begin{aligned} (\eta_x + i\eta_y) &= -C \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l-1)(2l+1)}} \\ (\eta_x - i\eta_y) &= -C \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l-1)(2l+1)}} \\ \eta_z &= C \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)}} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Die einzelnen magnetischen Komponenten fallen allerdings im normalen Zeemaneffekt für die drei Übergänge (14) in je eine Linie zusammen und bilden so das bekannte Lorentzsche Triplett. Man rechnet leicht nach, daß für die Intensitätssummen gilt:

$$\sum_{m=-l}^{m=+l} |\eta_x \pm i\eta_y|^2 = \frac{2}{3} C^2 \cdot l, \quad \sum_{m=-l}^{m=+l} \eta_z^2 = \frac{1}{3} C^2 \cdot l,$$

also:

$$\frac{1}{2} \sum |\eta_x \pm \eta_y|^2 = \sum |\eta_z|^2,$$

was besagt — gleichstarke Anregung der Anfangszustände m vorausgesetzt (kugelsymmetrische Anregung) —, daß auch nach Einschalten eines schwachen Magnetfeldes die Gesamtstrahlung wie bei nicht orientierten Atomen keine Vorzugsrichtung der Polarisation aufweist (spektroskopische Stabilität)*). Die einzelnen magnetischen Komponenten in (19) treten dagegen im anomalen Zeemaneffekt in Erscheinung. Allerdings ist unser

*) Die Abhängigkeit der Intensitätssummen von l spielt hier keine Rolle, da C noch von n und l abhängt. Sie wird dagegen belangvoll für den Grenzfall der Rotationsbanden, für welche R und C Konstanten sind. l übernimmt dann die Rolle der Rotationsquantenzahl, die Intensitäten der Bandenlinien sind also dieser direkt proportional. Vgl. auch E. Fues, Ann. der Phys. 81, 281, 1926.

einfaches Modell (klassisch: die Bewegung eines punktförmigen Elektrons unter dem Einfluß eines inneren Zentralfeldes und eines äußeren magnetischen Feldes) für die Beschreibung des anomalen Zeemaneffektes nicht mehr ausreichend, da dieser wesentlich mit dem Spin-Phänomen des Elektrons zusammenhängt. Trotzdem behalten die Formeln (19) aber ihre Gültigkeit, wenn l durch die innere Quantenzahl j ersetzt wird, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll*). Sie werden beim anomalen Zeemaneffekt durch die Erfahrung bestätigt³⁶⁾.

§ 3. Schrödingers Ansätze bei mehreren Elektronen³⁷⁾.

Geht man zu Atomsystemen über, für deren Strahlung mehr als ein Elektron verantwortlich zu machen ist (N Leuchtelektronen), so tritt sogleich die Schwierigkeit auf, daß $\psi \bar{\psi}$ in diesem Falle nicht mehr im gewöhnlichen dreidimensio-

naln Raume, sondern im $3N$ -dimensionalen Konfigurationsraume definiert ist. Es ist daher von verschiedenen Seiten der Versuch gemacht worden, ψ in eine Reihe von Funktionen aufzuspalten, welche im dreidimensionalen Raume definiert sind; doch gehören diese Lösungsversuche schon einem erweiterten Problemkreis (Quantelung der Wellenfelder) an³⁸⁾.

Formal läßt sich die Schwierigkeit indessen leicht beseitigen, indem man, vom Ein- zum Mehr-elektronenproblem übergehend, in dem Ausdruck für die x -Komponente des elektrischen Moments, Gl. (6):

$$\eta_x = \int (-ex) \psi \bar{\psi} dx dy dz$$

— ex durch $-e \sum_{i=1}^N x_i$ ersetzt und entsprechend über den ganzen Konfigurationsraum integriert. Es sind also im Falle des Mehrkörperproblems die Momente

$$\eta_x = -e \int (x_1 + x_2 + \dots + x_N) \dots \psi \bar{\psi} d\tau_1 \cdot d\tau_2 \dots d\tau_N, \dots, d\tau_i = dx_i dy_i dz_i, \quad (20)$$

an Stelle von (6) in die klassischen Formeln für die Ausstrahlung eines Dipols einzusetzen und so die Strahlungsgrößen zu berechnen. Setzt man für ψ die Entwicklung (3) in (20) ein, so erhält man

$$\left. \begin{aligned} \eta_x = & -e \sum_n |c_n|^2 x(nn) \\ & - e \sum_{n \neq m} \sum_m c_n \bar{c}_m x(nm) e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)t} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

wobei jetzt

$$x(nm) = \int (x_1 + x_2 + \dots + x_N) u_n \bar{u}_m d\tau_1 \cdot d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (22)$$

zu setzen ist. Auch hier gilt Gl. (7) für die Intensität eines Übergangs $n \rightarrow m$.

Anwendung auf das He -Atom. Wir zeigen, daß sich auf Grund der Ansätze (20), (21), (22) das Verbot der Interkombinationen zwischen Para- und Orthohelium ergibt. Die Eigenfunktionen nullter Näherung werden nach III, (26), (31) bei Absehung vom Elektronenspin

durch $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi + \varphi)$ bzw. $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi - \varphi)$ gegeben. Das Matrixelement (22) für einen Übergang von einem Paraterm r zu einem Orthoterm s ($N=2$) wird daher:

$$x(r, s) = \frac{1}{2} \int \int_{-\infty}^{+\infty} (x_1 + x_2)(u+v)_r (u-v)_s d\tau_1 d\tau_2,$$

wobei die Integration über den sechsdimensionalen Konfigurationsraum der Koordinaten $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ zu erstrecken ist. Da der Integrant eine antisymmetrische Funktion der Koordinaten ist, so muß $x(r, s)$ sein Vorzeichen wechseln, wenn man die Elektronen vertauscht; andererseits entspricht aber eine solche Vertauschung einer bloßen Umbenennung der Integrationsvariablen (bei gleichen, im Unendlichen gelegenen Grenzen der Teilräume τ_1 und τ_2), wogegen das Integral unempfindlich ist. $x(r, s)$ muß daher verschwinden. Dasselbe Resultat ergibt sich (sofern man vom Elektronenspin absieht), auch in allen höhern Näherungen, da der gerade bzw. ungerade Charakter der Eigenfunktionen für diese erhalten bleibt. Damit ist der Beweis der Behauptung von Abschn. III, § 3, 1 nachgetragen.

(Fortsetzung folgt.)

*) Dem erlaubten Übergang $j \rightarrow j$ entspricht dann allerdings der verbotene Übergang $l \rightarrow l$. Die zugehörigen Intensitäten müssen daher auf anderen Wege abgeleitet werden.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Dirac's wellenmechanische Theorie des Elektrons und ihre feldtheoretische Ausgestaltung.¹⁾

Von Cornel Lanczos.

Die bewunderungswürdigen Erfolge der modernen theoretischen atomphysikalischen Forschung einerseits, die unleugbaren und unersetzbaren Verdienste der großen feldtheoretischen Entwicklung des vergangenen Jahrhunderts andererseits, haben uns in den letzten Jahren mehr und mehr an einen keineswegs sympathischen, aber anscheinend unvermeidlichen Dualismus der Denkweisen gewöhnen lassen, dahingehend, daß man für diejenigen Erscheinungen, die sich im leeren Raum abspielen, im Äther, im „Feld“, wie man zu sagen pflegt, eine gänzlich andere Struktur der Gesetzmäßigkeiten annehmen muß, als für diejenigen Erscheinungen, bei denen Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen, oder auch zwischen Strahlung und Materie eine Rolle spielen. Die Verschiedenheit ist nicht graduell, sondern so einschneidend, daß man eine gänzlich andere geistige Einstellung benötigt, um die eine, bzw. andere Art der Zusammenhänge begrifflich zu verstehen.

Wohl hat es nicht an Bestrebungen gefehlt weder vom einen noch vom andern Lager aus, diesen Gegensatz zugunsten eines einheitlichen Gesichtspunktes aufzuheben. So ist der Versuch gemacht worden, die feldtheoretischen Vorstellungen als einem gewissermaßen kindlichen Stadium des physikalischen Denkens angehörend zu betrachten, die bei fortschreitender Erkenntnis immer mehr zugunsten weniger intuitiver, wesentlich komplizierterer, fast dialektisch anmutender, aber der unmittelbaren Erfahrung mehr angepaßter Anschauungen und Begriffsbildungen preisgegeben werden müßten. Auf der anderen Seite hat gerade einer der größten Entdecker auf dem neuen Gebiet, Schrödinger, den Versuch unternommen, die Quantengesetze auf eine rein feldtheoretische Basis zu stellen, indem er von der analytischen Dynamik ausgehend über das Fermatsche Prinzip hinweg eine Art Wellenoptik aufbaut. Diejenige Funktion, die er mit ψ bezeichnet und die das ganze Atomgeschehen beherrschen soll, soweit quantenhafte Ereignisse in Frage kommen, ist über den ganzen Raum verteilt und hat einen vollständig feldtheoretischen Charakter. Ja, er gab dieser Funktion eine direkte physikalische Interpretation, indem er sie mit der Verteilung der elektrischen Ladung,

mit der Dichte der Elektrizität in unmittelbarem Zusammenhang brachte.

Diese Auffassung hat jedoch keinen starken Glauben gefunden und zwar aus zwei Gründen. Einmal gelingt es nicht, wie man ursprünglich vermutete, ein Elektron aus räumlich zerfließenden Wellen durch Interferenz zusammenzubauen, um dabei zu einem so stabilen Gebilde zu kommen, wie man sich das Elektron aus empirischen Gründen feldtheoretisch vorstellen möchte. Weiterhin ist ja der ganzen Theorie etwas der feldmäßigen Auffassung durchaus Fremdes, nämlich die analytische Dynamik zugrunde gelegt. Die Vorschrift, wie man von da aus zu einer Wellengleichung gelangen soll, führt wohl im Fall eines einzigen Körpers zu einer wirklichen Wellentheorie in der gewöhnlichen Raum-Zeit-Welt, doch ist das eher als Zufall zu betrachten. Immer, wenn mehrere Körper aufeinander wirken, wird es vollständig sinnlos, die nach der entsprechenden Vorschrift gebildete Gleichung — die sich an der Erfahrung ebenfalls gut bewährt hat — mit vernünftigen feldtheoretischen Vorstellungen in Zusammenhang zu bringen.

Nun ist in den letzten Jahren, so mannigfach auch die Erfolge der von Schrödinger gefundenen Wellengleichung gewesen sind, in die Vorherrschaft der analytischen Dynamik und der aus ihr in bestimmter Weise abgeleiteten fundamentalen Wellengleichung eine Bresche gelegt worden.

Es gab seit den ersten Anfängen der neuen abstrakten Quantenphysik, die das Bohrsche Atommodell ablöste, eine eigentümliche Schwierigkeit, über deren Wesen man gar nicht so recht ins Klare kommen konnte. Ich meine das, was man kurzerhand als das „rotierende Elektron“, oder den „Elektronenspin“ bezeichnet. Es ist bekannt, wie grundlegend diese Hypothese die ganze Systematik der Terme, ja das ganze periodische System, den ganzen Schalenaufbau der Elemente beherrscht, wieviel dadurch in Ordnung kam, so daß unter Zuhilfenahme dieser Hypothese, die ja etwas post festum einlief, schon das alte Bohrsche Modell das gesamte Tatsachenmaterial qualitativ richtig, quantitativ in groben Zügen wiederzugeben imstande gewesen wäre.

Eine solche Hypothese konnte natürlich auch die Quantenmechanik in sich aufnehmen, bei entsprechender begrifflicher Uminterpretation. Aber das ganze war so gekünstelt, so aus den Wolken gefallen, so unbegreiflich, daß man sich kaum eines unbehaglichen Gefühls erwehren — kaum die Vermutung von der Hand weisen konnte, daß da noch irgend etwas Fundamentales

¹⁾ Vortrag, gehalten in der Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 25. Oktober 1929.

fehlt oder nicht in Ordnung ist. Und das bewahrheitete sich in der Tat.

Es ist das Verdienst des jungen englischen Theoretikers Dirac, hier des Rätsels Lösung gefunden zu haben. Er grübelte gar nicht einmal über den Elektronenspin nach, dieses erfreuliche Ergebnis zeigte sich vielmehr erst nachträglich als unerwartetes aber eben deshalb um so wertvolleres Geschenk, — wie das bei wissenschaftlichen Entdeckungen so häufig der Fall ist.

Was ihn an der Schrödingerschen Theorie zum Nachdenken anregte, war ein anderer Umstand. Die Schrödingersche Wellengleichung hatte eine merkwürdige Eigenschaft. Sie war in der Zeit von erster Ordnung, in den räumlich Koordinaten aber von zweiter. Wie kann das sein, wo doch die Relativitätstheorie die prinzipielle Gleichheit von Raum und Zeit so überzeugend nachgewiesen hat? Entweder sollte alles von erster Ordnung sein, oder alles von zweiter. Ja, es wäre sogar beides gleichzeitig denkbar. Es wäre möglich, daß eine Gleichung erster Ordnung das Primäre ist, daß aber dann durch nochmalige Differentiation eine Gleichung zweiter Ordnung (aber nunmehr auch in der Zeit von zweiter) von der Art der Schrödingerschen Wellengleichung herauskäme.

Gibt es denn eine solche Wellengleichung erster Ordnung? Wenn es eine gäbe, hätte man sie doch schon längst entdeckt, bei der fundamentalen Bedeutung, die ihr seit Laplace — denken wir auch an ihren Spezialfall, die Potentialgleichung — in der Mathematik und in der gesamten theoretischen Physik immer zugekommen ist. Dirac aber, der seit Begründung der neuen Quantentheorie seine eigenen Wege ging, konnte manches, was bis dahin ungeahnt war, indem er mit Größen operierte, die zu benutzen früher nicht üblich gewesen ist.

Es ist für uns eine triviale Wahrheit, daß zweimal drei ebenso viel ist wie dreimal zwei. Die Mathematik kennt aber auch Größen, für welche eine solche Vertauschbarkeit in der Reihenfolge der Faktoren nicht besteht, — sogenannte nicht-kommutative Größen. Und Dirac hatte die eigentümliche Idee, das Versagen der früheren Physik gegenüber den Feinheiten der Atomdynamik darauf zurückzuführen, daß wir immer so rechnen, als wenn das Vertauschungsgesetz gültig wäre, während in der Natur Größen realisiert sind, die diesem Gesetz nicht folgen, für die vielmehr ein anderes Vertauschungsgesetz gilt, in das in charakteristischer Weise das Plancksche Wirkungsquantum h , das doch für alle Quantenerscheinungen fundamental ist, eingeht. Er bezeichnet solche nicht-kommutative Größen als „ q -Zahlen“ im Gegensatz zu den gewöhnlichen Zahlen, die er „ c -Zahlen“ nennt.

Unter Benutzung solcher q -Zahlen war es nicht schwierig, die gesuchte Gleichung aufzufinden. Sie enthielt tatsächlich nur erste Differentialquotienten. Als Faktoren, ebenso wie als Unbekannte, traten die q -Zahlen in Aktion. Weiterhin lieferte eine nochmalige Anwendung der Gleichung als mathematische Folge die schon bekannte Schrödingersche Gleichung, die also hier nicht an die Spitze gestellt ist, sondern als Konsequenz herauskommt. Und dabei zeigte sich die überlegene Kraft der neuen Auffassung. War ein äußeres Feld vorhanden, so ergab sich die Schrödingersche Gleichung nicht exakt. Es blieben Korrektionsglieder übrig, und die nähere Betrachtung lehrte, daß diese Glieder für die Spektraltermen genau jene Korrekturen lieferten, die man durch die unnatürliche und in ihren quantitativen Einzelheiten ad hoc erfundene Hypothese des rotierenden Elektrons erzwingen mußte. Das war ein bedeutender Erfolg, den man kaum einem Zufall zuschreiben konnte, wenn man den so gänzlich verschiedenen Gesichtspunkt der Ableitung in Betracht zieht.

So verschieden auch die Diracsche Auffassung der Quantenmechanik von den übrigen eingeschlagenen Wegen erscheint: in ihren Konsequenzen fällt sie mit den anderen zusammen. Denn die von Heisenberg verfolgte Methode, welche als prinzipielle Neuerung die Matrizen — also ein quadratisches Schema von Zahlen — in die Betrachtung einführt, läuft der Diracschen insofern parallel, als auch diese Matrizen, wenn man mit ihnen eine Produktbildung vornimmt, dem Vertauschungsgesetz der Multiplikation nicht gehorchen. Man kann eine Matrix direkt als Repräsentation einer „ q -Zahl“ betrachten, man kann von Heisenberg zu Dirac gelangen, wenn man jene Matrix, die ja eine große Zahl von Elementen, im allgemeinen sogar unendlich viele Elemente enthält, in ihrer Gesamtheit als eine Einheit betrachtet, sie mit einem Buchstaben versieht und in die mathematische Behandlung wie eine nicht-kommutative algebraische Zahl einführt. Umgekehrt kann man die Diracschen nicht-kommutativen Größen auch loswerden, indem man an ihre Stelle Matrizen setzt, die nunmehr aus normalen, unserer gewohnten Anschauung entsprechenden Zahlen aufgebaut sind.

Tut man das mit der Diracschen Wellengleichung, so äußert sich die Wirkung der Matrizen dahin, daß wir an Stelle einer einzigen Gleichung ein System von Gleichungen bekommen und an Stelle der einen fundamentalen ψ -Funktion eine Serie von solchen Funktionen. Die eine Diracsche Gleichung löst sich so auf in ein System von partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung. Genauer gesagt ergibt sich

ein System von vier komplexen Gleichungen mit vier komplexen Unbekannten.

Die Entwicklung von Schrödinger zu Dirac läßt sich an einer historischen Analogie verdeutlichen. Sie entspricht vollständig der Entwicklung der Wellenoptik von Fresnel zu Maxwell. Fresnel arbeitete mit der Wellengleichung, die eine einzige, skalare Gleichung war. Wohl wußte man, daß das Licht eine vektorielle Erscheinung sein muß, wegen der Transversalität der Lichtschwingungen. Von einer detaillierten Vorstellung hat man aber abgesehen, bis sie sich bei Maxwells elektromagnetischer Theorie von selbst einfand. Die Maxwellschen Feldgleichungen sind von erster Ordnung, man kann aus ihnen jedoch die Ausbreitung der elektromagnetischen Erscheinungen mit Lichtgeschwindigkeit, die Wellengleichung, die Fresnel seiner Theorie zugrunde gelegt hat, als Konsequenz ableiten. Die Analogie zum quantenmechanischen Fall ist also in der Tat eine vollkommene. Die Schwierigkeit, die der Schrö-

dingerschen skalaren Theorie aus der Spinwirkung erwachsen ist, möchte ich vergleichen mit der Schwierigkeit, die Fresnel begegnete beim Durchgang des Lichtes durch eine Grenzschicht zweier Medien verschiedener optischer Dichte. Fresnel hatte mit bewunderungswürdigem Taktgefühl die richtigen Verhältnisse erraten, war jedoch zu Annahmen gezwungen, die recht zweifelhaft und wenig stichhaltig erschienen. Die Maxwellsche Theorie lieferte die richtigen Grenzbedingungen ganz von selbst und mit eindeutiger Notwendigkeit.

In einer Beziehung ist unsere Analogie doch nicht ganz zutreffend. Die Maxwellsche Theorie war eine wirkliche Feldtheorie in dem Sinne, daß man den bei ihr auftretenden Größen eine vernünftige, mit geometrischen, also vektoriellen Gebilden repräsentierbare Bedeutung zuschreiben konnte. Schauen wir uns demgegenüber die Diracschen Gleichungen an. Sie lassen sich etwa in folgender Form hinschreiben:¹⁾

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{ic} \frac{\partial \psi_3}{\partial t} + i \frac{\partial \psi_4}{\partial x} + \frac{\partial \psi_4}{\partial y} + i \frac{\partial \psi_3}{\partial z} + \frac{2\pi mc}{h} \psi_1 &= 0 \\ \frac{1}{ic} \frac{\partial \psi_4}{\partial t} + i \frac{\partial \psi_3}{\partial x} - \frac{\partial \psi_3}{\partial y} - i \frac{\partial \psi_4}{\partial z} + \frac{2\pi mc}{h} \psi_2 &= 0 \\ \frac{1}{ic} \frac{\partial \psi_1}{\partial t} - i \frac{\partial \psi_2}{\partial x} - \frac{\partial \psi_2}{\partial y} - i \frac{\partial \psi_1}{\partial z} + \frac{2\pi mc}{h} \psi_3 &= 0 \\ \frac{1}{ic} \frac{\partial \psi_2}{\partial t} - i \frac{\partial \psi_1}{\partial x} + \frac{\partial \psi_1}{\partial y} + i \frac{\partial \psi_2}{\partial z} + \frac{2\pi mc}{h} \psi_4 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

(m = Masse des Elektrons, c = Lichtgeschwindigkeit, h = Wirkungsquantum). Die vier komplexen Größen ψ_1 bis ψ_4 sind als Funktion der drei räumlichen Koordinaten x, y, z und der Zeit t zu betrachten.

Die Gleichungen sehen wenig einladend aus. Die verschiedenen Koordinaten treten in ganz verschiedener Weise auf. So ist das nach x und das nach z differenzierte Glied überall mit i multipliziert, während das bei y nicht der Fall ist. Man hat also den Eindruck, als müßte ein vorgegebenes Vektorgerüst im Raum mit nummerierten Achsen vorliegen. Tatsächlich ist dem aber nicht so. Man kann eine beliebige Drehung des Achsenkreuzes vornehmen, ja noch weitergehend: man kann eine beliebige Lorentztransformation vornehmen, ohne Änderung des Gleichungssystems. Es besteht, wie man zu sagen pflegt, Invarianz gegenüber der Gruppe der Lorentztransformationen. Auch das entspricht also vollständig dem Charakter der Maxwellschen Gleichungen.

Nur sind die Gesetze, nach denen sich die komplexen ψ -Größen dabei transformieren, von ganz anderer Struktur, als wir es bei einem Vek-

tor, oder einer Feldstärke oder dgl. gewohnt sind. Man müßte sich also diese ψ -Funktionen in unbestimmter Weise als irgendwelche Hilfsgrößen vorstellen, die für das quantenmechanische Geschehen fundamental sind, ohne daß man ihnen eine unmittelbare Bedeutung zuschreiben könnte. Glücklicherweise — und das ist sehr merkwürdig — kann man aus den ψ -Größen in quadratischer Weise Ausdrücke bilden, die nun einen wirklichen feldtheoretischen Sinn haben. Schreiben wir folgende vier Ausdrücke hin:

$$\left. \begin{aligned} (\psi_1 \psi_2^* + \psi_2 \psi_1^*) - (\psi_3 \psi_4^* + \psi_4 \psi_3^*) \\ i[(\psi_1 \psi_2^* - \psi_2 \psi_1^*) - (\psi_3 \psi_4^* - \psi_4 \psi_3^*)] \\ (\psi_1 \psi_1^* - \psi_2 \psi_2^*) - (\psi_3 \psi_3^* - \psi_4 \psi_4^*) \\ i[(\psi_1 \psi_1^* + \psi_2 \psi_2^*) + (\psi_3 \psi_3^* + \psi_4 \psi_4^*)] \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(Stern bedeutet: konjugiert komplex), so zeigt sich, daß diese vier Größen zusammen einen sogenannten „Vierervektor“ bilden, also das ver-

1) Vgl. z. B. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig 1928 (Hirzel), S. 171. Die Originalarbeiten Diracs erschienen in den Proc. Roy. Soc., insbesondere 117, 610; 118, 351, 1928.

einigen, was in der gewöhnlichen dreidimensionalen Interpretation als Stromdichte (die ersten drei Ausdrücke) und Ladungsdichte (der vierte Ausdruck, abgesehen vom Faktor i), auftritt. Der vierte Ausdruck entspricht jener Größe, die Schrödinger als „Dichte der Elektrizität“ gedeutet hat; in dieser Interpretation würde also jener Vektor, dessen Komponenten in den ersten drei Zeilen stehen, die elektrische Dichte durch den elektrischen Strom ergänzen. Tatsächlich besteht infolge der Feldgleichungen (1), die die ψ -Größen miteinander verbinden, der wichtige Umstand, daß ein Erhaltungssatz gilt: die Zunahme der Elektrizität in einem beliebigen Volumen ist gleich der durch den Strom hineingeführten Elektrizitätsmenge.

Man ist jedoch aus den oben angegebenen Gründen mehr geneigt, der von Schrödinger eingeführten Größe eine abstraktere Wendung zu geben und sie als eine statistische Größe, als eine Wahrscheinlichkeit zu interpretieren, nämlich als die Zahl der Teilchen, die sich im Durchschnitt in der Volumeneinheit befinden. Der ergänzende Vektor bedeutet dann den „Wahrscheinlichkeitsfluß“: die Zahl der Teilchen, die im Durchschnitt durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit hindurchfliegen. Das erwähnte Erhaltungsgesetz bedeutet jetzt die Erhaltung der Zahl der mit fester Ladung versehenen Teilchen.

Soweit die Diracsche Theorie in ihren allgemeinen Grundzügen. Und nun komme ich zu dem Punkt, wo meine eigene Untersuchung einsetzt. Ich habe den Versuch gemacht — bzw. eine gelegentliche Beobachtung hat mich dazu geführt — diese Theorie so zu ergänzen, daß sie einen wirklichen feldtheoretischen Charakter bekommt. Das ist bei dem hingeschriebenen Gleichungssystem an und für sich noch nicht möglich. Es kommt jedoch im letzten Glied eine

Konstante vor: $\frac{2\pi m c}{h}$, die ich mit α bezeichne habe. In die Wellengleichung geht nur das Quadrat dieser Konstanten ein und man ist nicht sicher, ob man das letzte Glied mit positivem oder negativem Vorzeichen einführen soll, beide Möglichkeiten sind zulässig. Man kann nun denken, nicht diese, oder die andere Möglichkeit in Betracht zu ziehen, sondern beide zusammen. Natürlich nicht für ein und dasselbe Funktionensystem, man muß vielmehr für jedes Vorzeichen je ein ψ -Funktionensystem hinschreiben. Wir haben also dann 8 komplexe Gleichungen mit 8 komplexen ψ -Funktionen. Dieses gesamte System, das nunmehr 2 Diracschen Gleichungen (einmal mit $+\alpha$, einmal $-\alpha$) äquivalent ist, hat viel allgemeinere Transformationseigenschaften, als die eine oder andere

Gleichung für sich allein, und nun gelingt es, den ersehnten feldtheoretischen Standpunkt vollständig durchzuführen. Die mathematischen Entwicklungen, die eindringlich zeigen, wie eindeutig der Weg zur Verwirklichung des Programms vorgeschrieben ist, will ich hier beiseite lassen und gleich auf das Resultat hinsteuern¹⁾. Die im Vorangegangenen in historischer Beziehung benutzte Analogie zu den Maxwell'schen Gleichungen bekommt jetzt einen direkten sachlichen Hintergrund.

Es sei an die bekannten Maxwell'schen Gleichungen, die Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes, erinnert. Sie lauten für das Vakuum:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - \text{rot } \mathfrak{H} &= 0 \\ \text{div } \mathfrak{E} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A})$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} + \text{rot } \mathfrak{E} &= 0 \\ \text{div } \mathfrak{H} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{B}) \quad (3)$$

Der allgemeineren Verständlichkeit halber ist die elementare vektoranalytische Schreibweise in Anwendung gebracht und von der tensoranalytischen Formulierung, wie sie die Relativitätstheorie gibt, die erst den großen Überblick ermöglicht, Abstand genommen worden.

Für ponderable Körper hat Maxwell bekanntlich an seinen Gleichungen verschiedene Modifikationen angebracht, doch hat die Elektronentheorie einen Teil dieser Modifikationen als überflüssig erkannt und nur die elektrische Ladung und den ihr entsprechenden Konvektionsstrom beibehalten. Die Gleichungen lauten dann mit dieser Ergänzung:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - \text{rot } \mathfrak{H} &= -\frac{4\pi \rho}{c} \mathbf{v} \\ \text{div } \mathfrak{E} &= 4\pi \rho \end{aligned} \right\} \quad (\text{A})$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} + \text{rot } \mathfrak{E} &= 0 \\ \text{div } \mathfrak{H} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{B}) \quad (4)$$

Das Gleichungssystem (B) läßt sich durch Einführung der Potentiale, des „Vektorpotentials“ $\mathfrak{A}$ und des „skalaren Potentials“ φ (in der vierdimensionalen Vereinigung zusammengefaßt zum „Viererpotential“ φ_i , das man auch als „Vektorpotential“ zu bezeichnen pflegt, so daß wir für $\mathfrak{A}$ die Bezeichnung „räumliches Vektorpotential“ benutzen wollen), auflösen:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{H} &= \text{rot } \mathfrak{A} \\ \mathfrak{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \text{grad } \varphi \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

¹⁾ Die Originalarbeiten des Verf. erschienen in der Zeitschr. f. Phys. 57, 447, 474, 484, 1929.

(die beiden Ausdrücke für $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}$ gehören — wie die Relativitätstheorie zeigt — durchaus zusammen. Denn sie stellen in vier Dimensionen nur die eine Beziehung dar, die dreidimensional in der Gleichung $\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}$ zum Ausdruck kommt.)

Betrachten wir nun die Diracschen Gleichungen in jener oben angemerkten Verdoppelung, so können wir bei entsprechender Zuordnung auch diese in ein ganz ähnliches System, wie das Maxwellsche zusammenfassen.

Der Unterschied ist nur der, daß in den Maxwellschen Gleichungen bloß die elektromagnetische Feldstärke als fundamentale Feldgröße auftritt. Das Vektorpotential führen wir nur als Hilfsgröße zwecks Lösung der Gleichungen ein. In unserem neuen System hingegen ist es so, daß das Vektorpotential neben der Feldstärke mit zu den Feldgrößen gehört, daß sie primär in den Gleichungen erscheint. Das zweite System der Maxwellschen Gleichungen und die Gleichungen (5) sind einander äquivalent, wir könnten von Anfang an die Gleichungen (4 B) durch (5) ersetzen. Wir pflegen das nicht zu tun, weil die Gleichungen (5) keine direkten Beziehungen zwischen den Feldstärken enthalten, sondern neue Größen einführen. Hier aber haben wir allen Grund, das zweite Maxwellsche System durch die Gleichungen (5) zu ersetzen. Es tritt uns nämlich jetzt das erste Maxwellsche System in einer modifizierten Form entgegen, in der auch die Potentiale auftauchen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - \text{rot } \mathfrak{H} &= a^2 \mathfrak{A} \\ \text{div } \mathfrak{E} &= -a^2 \varphi \end{aligned} \right\}$$

Das zweite System der Maxwellschen Gleichungen, also die Verknüpfung der Feldstärke mit dem Vektorpotential, bleibt unverändert bestehen.

Zusammenfassend können wir sagen: Wir haben zehn Feldgrößen: die elektromagnetische Feldstärke (6 Komponenten) und das Vektorpotential (4 Komponenten). Zwischen denen bestehen 10 Feldgleichungen, die wir zusammengestellt noch einmal hinschreiben wollen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - \text{rot } \mathfrak{H} &= a^2 \mathfrak{A} \\ \text{div } \mathfrak{E} &= -a^2 \varphi \end{aligned} \right\} \quad (A) \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \text{grad } \varphi \\ \mathfrak{H} &= \text{rot } \mathfrak{A} \end{aligned} \right\} \quad (B)$$

Zwischen $\mathfrak{A}$ und φ besteht infolge der Gleichungen (A) eine Verbindung, die auch in der Maxwellschen Theorie der Einfachheit halber voraus-

gesetzt wird, hier aber als Notwendigkeit herauskommt, nämlich die Beziehung:

$$\text{div } \mathfrak{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0. \quad (7)$$

Sie kann als 11. Gleichung zu unserem System hinzugefügt werden und stellt die Kontinuitätsgleichung der Elektrizität dar.

In der Tat: Vergleichen wir das System (6) mit den Gleichungen (4) der Elektronentheorie, so erkennen wir, daß die Aussage der Diracschen Gleichung einfach so zu verstehen ist, daß der Viererstrom proportional ist zum Viererpotential:

$$\left. \begin{aligned} i &= \varrho v = -\frac{c}{4\pi} a^2 \mathfrak{A} \\ \varrho &= -\frac{1}{4\pi} a^2 \varphi \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die Gleichung (7) enthält also tatsächlich das bekannte Gesetz von der Erhaltung der Elektrizität¹⁾.

Wir wollen nicht verschweigen, daß das allgemeine System von 2-mal 8 Gleichungen, das 2 Diracschen Gleichungen äquivalent ist, falls man alles reell macht, mehr Größen enthält und mehr Gleichungen, als bis jetzt angegeben. In den Maxwellschen Gleichungen drückt sich eine eigentümliche Polarität aus, dahingehend, daß nur ein elektrischer Viererstrom da ist, aber kein magnetischer. Bei der weitgehenden Symmetrie, mit der $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in den Gleichungen auftreten, könnte man das a priori nicht vermuten, und im allgemeinen Schema, das sich uns unmittelbar bei Übertragung der verdoppelten Diracschen Gleichung präsentiert, tritt diese Polarität tatsächlich nicht zutage. Ist nun auch ein magnetischer Strom da, so kann man das Feld aus 2 Feldern superponieren: einmal der schon betrachtete Fall mit elektrischem Strom ohne magnetischen; dann der umgekehrte Fall: magnetischer Strom ohne elektrischen. Man braucht im letzteren Fall nur die Rolle von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ zu vertauschen (statt $\mathfrak{E}$ ist $\mathfrak{H}$, statt $\mathfrak{H}$ ist

1) Es mögen unsere Gleichungen auch in der einheitlichen vierdimensionalen Schreibweise der Relativitätstheorie mit den üblichen Bezeichnungen hingeschrieben sein:

$$\frac{\partial F_{\nu i}}{\partial x_\nu} = a^2 \varphi_i \quad (A)$$

$$F_{ik} = \frac{c}{4\pi} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{c}{4\pi} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} \quad (B) \quad (6a)$$

Aus den Gleichungen (A) folgt die Kontinuitätsgleichung des Vektorpotentials:

$$\frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x_\nu} = 0. \quad (7a)$$

— $\mathcal{E}$ zu setzen) und kann die Feldstärke nun durch ein „magnetisches Vektorpotential“ darstellen. Das gesamte $\mathcal{E}$ und $\mathcal{H}$ setzt sich dann additiv aus den entsprechenden Teilausdrücken zusammen. Das sind 6 Gleichungen. Hinzu kommt die Aussage, daß der elektrische Strom dem elektrischen, der magnetische Strom dem magnetischen Vektorpotential proportional ist: das sind 2-mal 4, also 8 Gleichungen. Schließlich die Kontinuitätsgleichung für den elektrischen und magnetischen Strom sind wieder 2 Gleichungen: zusammen 16 Gleichungen.

Ja, im allgemeinen Diracschen System würden noch 2 Skalare auftreten, die in der Maxwellschen Theorie überhaupt fehlen, — gerade infolge der Kontinuitätsgleichung. Würden wir sie auch beibehalten (und damit die Kontinuitätsgleichung nicht voraussetzen), so hätten wir ganz allgemein folgende Feldgrößen: Die elektromagnetische Feldstärke (6 Komponenten), das elektrische und magnetische Vektorpotential (2 mal 4 gleich 8 Komponenten) und 2 Skalare, zusammen 16 Feldgrößen, entsprechend den 8 komplexen ψ -Größen. In der neuen Interpretation ist alles reell geworden und es spielen bloß feldtheoretisch vernünftige Größen eine Rolle.

Nun haben wir aber gewichtige Gründe dafür, diese Mannigfaltigkeit von Größen einzuschränken, und bei jenen bereits angegebenen Gleichungen (6) zu bleiben, in denen diese Einschränkung bereits vorgenommen wurde.

Betrachten wir nämlich vom Gesichtspunkt unserer Zuordnung aus jene 4 in quadratischer Weise aus den Fundamentalgrößen aufgebauten Ausdrücke (2), die bei Dirac einen Vierervektor bildeten, so erscheinen dieselben durch die veränderten Transformationsverhältnisse nunmehr in einer bemerkenswert anderen Interpretation. Sie transformieren sich nicht mehr wie Stromdichte und Ladungsdichte (wie ein Vierervektor), sondern wie Energiestrom und Energiedichte. Der Diracsche Erhaltungssatz wird einfach zum Erhaltungssatz der Energie.

In der Tat besteht der bemerkenswerte Umstand, daß jene Ausdrücke, wenn wir sie in unseren Feldgrößen berechnen, vollständig mit dem Poyntingschen Vektor und der Energiedichte der Maxwellschen Theorie übereinstimmen, soweit sie von der elektromagnetischen Feldstärke abhängen. Nur kommen hier noch Zusatzglieder hinzu, die das Vektorpotential enthalten. Würden wir $\alpha = 0$ setzen, so hätten wir die Maxwellschen Vakuumgleichungen und gleichzeitig die Energiebilanz der Maxwellschen Theorie in unveränderter Formulierung. Infolge Modifikation der Maxwellschen Gleichungen durch die Glieder mit α^2 im System (A) werden auch die Aus-

drücke für Energiestrom und Energiedichte modifiziert: es treten auch hier additiv Glieder mit dem Faktor α^2 hinzu, die nun nicht mehr von der Feldstärke, sondern vom Vektorpotential abhängen, so daß auch hier der Charakter des Vektorpotentials als primäre Feldgröße zum Ausdruck kommt.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei jenen 3 Gleichungen, die wir zum Energiesatz ergänzend hinzufügen können und die die Erhaltung des Impulses ausdrücken.

Die 16 Größen, die insgesamt in den Erhaltungssätzen für Impuls und Energie auftreten, bilden in ihrer Gesamtheit den sogenannten „Spannungs-Energie-Tensor“. Es ist eine fundamentale Eigenschaft dieses Tensors, daß er symmetrisch ist. Diese wichtige Eigenschaft würde nun verloren gehen, wenn wir alle Größen beibehalten würden, die im allgemeinen Schema auftreten. So wird insbesondere durch jene beiden Skalare, die in den Maxwellschen Gleichungen fehlen, eine Unsymmetrie bedingt, ebenso aber auch durch das Vorhandensein eines magnetischen Stroms neben dem elektrischen. Wollen wir an der fundamentalen Symmetrie des Spannungsenergieensors festhalten, so haben wir gerade alle die Größen zu streichen, die auch der Maxwellschen Theorie fremd sind. Gleichzeitig wird uns damit auch die Polarität, die in den Maxwellschen Gleichungen zutage tritt, wohl begreiflich.

Obwohl wir von einer Verdoppelung der Diracschen Gleichung ausgegangen sind und so auch die Anzahl der quantenmechanischen Fundamentalgrößen verdoppelt haben, gelangen wir doch durch diese nachträgliche Einschränkung zu einem System, das nicht viel über eine einzige Diracsche Gleichung hinausgeht. (10 Feldgrößen an Stelle der 4 komplexen ψ). Ja, wenn wir unser System vom Standpunkt der Anfangsbedingungen betrachten, so ist die Einschränkung noch größer, als bei Dirac. Denn dort kommt in allen 4 Gleichungen je eine zeitliche Ableitung vor, so daß zur Bestimmung des Systems alle 4 ψ -Funktionen zur Zeit $t = 0$ frei vorgeschrieben werden dürfen. Hier ist es so, daß durch Angabe von $\mathcal{E}$ und $\mathcal{H}$ (also nur 6 Bestimmungsstücke) die ganze zeitliche Fortsetzung bereits bestimmt ist. Denn aus der Divergenz von $\mathcal{E}$ ergibt sich φ , aus der Rotation von $\mathcal{H}$ bekommen wir $\mathcal{S}$, und die übrigen Feldgleichungen bestimmen die zeitliche Fortsetzung von $\mathcal{E}$ und $\mathcal{H}$. (Bei den Maxwellschen Gleichungen ist die Freiheit in den Anfangsbedingungen noch geringer, dort können $\mathcal{E}$ und $\mathcal{S}$ vorgegeben werden, aber beide unter der Bedingung der Divergenzfreiheit.)

Es ist sehr reizvoll zu verfolgen, wie sowohl unsere Feldgleichungen, als auch unsere Aus-

drücke für Spannung und Energie in so enger Beziehung zur Maxwellschen Theorie bzw. zur Elektronentheorie stehen. Könnten wir aus unseren Gleichungen ein Elektron herauskonstruieren, so wären wir a priori dessen sicher, daß die Impuls-Energie-Bilanz in jedem Punkt des Feldes aufrecht zu erhalten ist. Die Elektronentheorie hatte da bekanntlich mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen. Um die Bilanz auch in solchen Punkten zu bewahren, wo Ladung sitzt, mußte man zu einem hypothetischen mechanischen Impuls und entsprechender Energie Zuflucht nehmen. Diese erscheinen bei uns ganz von selbst, in den erwähnten Korrektionsgliedern, die zu den Maxwellschen Ausdrücken hinzutreten und tatsächlich als mechanischer Impuls bzw. Energie interpretierbar sind¹⁾.

Bei dieser Sachlage erscheint der Gedanke sehr naheliegend, ob man nicht von hier aus den Gesichtspunkt finden könnte, jenen eingangs erwähnten Zwiespalt zwischen feldtheoretischer und quantenmechanischer Betrachtung zu beheben und die feldtheoretische Basis auch auf die Quantenerscheinungen auszudehnen. Die bis jetzt behandelten Gleichungen der Diracschen Theorie sollen nur für den Fall gelten, daß ein Elektron allein da ist, ohne äußeres Feld. Ist ein äußeres elektromagnetisches Feld vorhanden, so werden die Gleichungen bei Dirac nach bestimmter Vorschrift ergänzt, wobei das Vektorpotential des äußeren Feldes als gegebene Größe eingeführt wird. Bedenken wir nun, wie weitgehend die Gleichungen, zu denen wir gelangt sind, eine Verwandtschaft zur Elektronentheorie zeigen, so muß es doch als höchst unwahrscheinlich erscheinen, daß es einerseits eine gewöhnliche Elektronentheorie geben soll, die uns ein Vektorpotential zu liefern hat, und dann noch eine besondere Elektronentheorie der Quantenmechanik. Da unsere Theorie ein Vektorpotential bereits enthält, ist es doch sehr naheliegend, dasselbe auch für das vom Elektron erzeugte elektromagnetische Feld in Anspruch zu nehmen, also mit dem gewöhnlichen Vektorpotential zu identifizieren. Die Zusatzglieder, durch die wir die Gleichungen zu ergänzen haben, setzen dann keine äußeren Feldgrößen mehr voraus, sondern enthalten nur die eigenen Feldfunktionen. Und zwar müßten dieselben nun quadratisch auftreten, da die Ergänzungsglieder bei Dirac linear in den ψ und linear im äußeren Vektorpotential sind. Die Gleichungen für das freie Elektron würden also dann als erste Approximation eines in Wirklichkeit nicht-linearen Gleichungssystems zu gelten haben, die Er-

gänzung für das äußere Feld Berücksichtigung von Korrektionsgliedern zweiter Ordnung bedeuten. Wir haben in der Tat vielfache Anzeichen dafür, daß eine leistungsfähige Feldtheorie nur auf nicht-lineare Gleichungen aufgebaut sein kann. Die Tatsache, daß die Lösung einer linearen Gleichung auch mit einem beliebigen Faktor multipliziert Lösung bleibt, deutet auf eine Freiheit hin, die in der Natur kein Korrelat findet. Es sei jedoch gleich hier bemerkt, daß diese nicht-lineare Erweiterung unserer Gleichungen, die die Einführung des äußeren Feldes ersetzen soll, noch nicht in befriedigender Weise gelungen ist.

Wir wollen nun unser System (6) von dem Gesichtspunkt aus betrachten, ob eine Verschmelzung mit der Elektronentheorie wirklich denkbar wäre, in dem Sinne, daß die klassische Elektronentheorie als erste Näherung gelten dürfte. Es ist leicht zu erkennen, daß dieses Vorhaben nicht ohne weiteres durchführbar ist. Die Konstante α ist keineswegs klein, vielmehr sehr groß (von der Größe $2,6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-1}$), so daß diese Glieder keinesfalls als Korrektion aufzufassen sind und die normalen Vakuumgleichungen der Elektronentheorie auch angenähert nicht herauskommen. Wenn man sich die naheliegende Vorstellung bildet, daß die Quantenerscheinungen Wirkungen auf inner-atomare Entfernungen sind, die klassische Feldtheorie hingegen die ferneren, materiefreien Gebiete beherrscht, so kommt man zur Vermutung, die Konstante α nicht als tatsächliche Konstante zu betrachten, sondern an ihre Stelle eine Feldfunktion zu setzen, die in zentralen Gebieten einen hohen Wert besitzt, dann aber nach außen gegen einen sehr kleinen Wert abfällt. Es wäre sowieso aussichtslos, in eine konsequente Feldtheorie eine Konstante mit der Masse des Elektrons einzuführen: der Massenunterschied von Elektronen und Protonen würde damit von Haus aus der Erklärung entzogen sein.

Wir können noch einen anderen Gesichtspunkt geltend machen, um eine solche Vermutung auch innerlich zu rehabilitieren. Die Einsteinsche Relativitätstheorie hat gezeigt, daß mit jeder Energie auch Masse verbunden ist und diese wirkt ihrerseits wieder gravitierend, also die Geometrie beeinflussend. Wir könnten versuchen, den Spannungsenergiesensor, den wir gefunden haben, in unmittelbare Verbindung mit dem Riemannschen Krümmungstensor zu bringen, so ähnlich, wie das mit dem Spannungsenergiesensor der Maxwellschen Theorie geschehen ist. Da uns aber der innere Sinn unserer Gleichungen noch gänzlich unbekannt ist, würde eine solche nicht auf innerer Notwendigkeit beruhende Verbindung wahrscheinlich ebenso wenig

1) Siehe ausführlicher: „Die Erhaltungssätze in der feldmäßigen Darstellung der Diracschen Theorie“, Zeitschr. f. Phys. 57, 484, 1929.

zu wesentlichen neuen Resultaten führen, wie das dort der Fall war.

Wir wollen statt dessen eine andere provisorische Überlegung gelten lassen, die summarischer ist, aber plausible Gründe für sich hat. Die Lorentztransformation scheint sich für alle feldtheoretischen wie auch für alle quantenmechanischen Erscheinungen durchaus gut zu bewähren. Nun ist aber die Lorentztransformation etwas für die Geometrie sehr Symptomatisches. In einem irgendwie gekrümmten Raum hätte eine solche Transformation, die doch an die Existenz von Cartesischen Koordinaten gebunden ist, keinen Sinn. Wohl könnte man lokale Lorentztransformationen ausführen, aber nicht solche, die universell sind für den ganzen Raum. Die Tatsache der Lorentztransformation scheint also dafür zu sprechen, daß die Geometrie von der euklidischen nicht stark abweichen kann, daß der Einfluß der Raumkrümmung nur in sekundärer Weise in die Wagschale fällt, für die erste Näherung aber noch nicht in Frage kommt.

Tatsächlich ist dem aber nicht so. Es gibt eine Riemannsche Geometrie, die als eine unmittelbare Verallgemeinerung der euklidischen zu betrachten ist und die auch die Lorentztransformation noch genau so zuläßt wie jene. Das Linienelement dieser Geometrie unterscheidet sich vom euklidischen Linienelement nur um einen gemeinsamen Faktor. Wir meinen also eine Geometrie von folgender Struktur:

$$ds^2 = \sigma(dx^2 + dy^2 + dz^2 + i^2 c^2 dt^2) \quad (9)$$

oder in einheitlicher Schreibweise:

$$ds^2 = \sigma \Sigma dx_i^2 \quad (9a)$$

Man pflegt zu sagen: eine solche Geometrie ist „konform“ auf die euklidische abbildbar. Der Faktor σ , den wir kurz als „Maßfaktor“ bezeichnen wollen, kann eine beliebige Funktion des Ortes (der 4 Koordinaten) sein¹⁾.

Jede kovariante Gleichung im Rahmen dieser Geometrie ist a priori von solcher Struktur, daß man sie auch „rein euklidisch“ interpretieren kann, daß sie also auch die Lorentztransformation verträgt, obwohl σ beliebig stark variieren darf und die Geometrie somit auch annähernd nicht euklidisch zu sein braucht. Natürlich wird auch die Funktion σ in den Gleichungen auftreten. Sie ist gegenüber Lorentztransformationen wie eine gewöhnliche Skalare zu behandeln.

Unsere Gleichungen (6), bzw. (6 a), die eine euklidische Maßbestimmung voraussetzen, kön-

1) Dieser Faktor erinnert etwas an den „Eichfaktor“ der Weylschen Geometrie, hat aber eine ganz andere Bedeutung, da wir hier durchaus im Rahmen der Riemannschen Geometrie bleiben.

nen leicht in allgemein kovariante Form gebracht werden, wodurch sie in ein beliebig gekrümmtes Riemannsches Grundfeld übertragbar sind. Denken wir uns nun die Geometrie (9) zugrunde gelegt. Es zeigt sich, daß das System (B), welches Feldstärke und Vektorpotential mit einander verbindet, auch weiter unverändert bleibt. Im System (A) hingegen, gerade an der Stelle, wo wir es benötigen: im Massenglied, tritt jetzt der Maßfaktor σ auf. Der ganze Unterschied gegen früher ist, daß an Stelle der Konstanten α^2 jetzt $\alpha^2 \sigma$ als Faktor auf die rechte Seite des Systems (A) zu setzen ist.

Damit gelangen wir zu einer neuen Möglichkeit, das Massenglied in die Gleichungen einzuführen. Wir stellen uns vor, daß wir unsere Gleichungen anzusetzen haben, jedoch nicht mit der sehr großen Konstanten α^2 , sondern mit einer sehr kleinen, ihrer Größe noch vorerst unbekannten Konstanten, die wir mit k bezeichnen wollen. Weiterhin wollen wir uns die Geometrie im angegebenen Sinne modifiziert denken. Dann ist es so, daß in weiter Entfernung, wo die Metrik praktisch euklidisch, der Maßfaktor σ also auf 1 abgeklungen ist, die Vakuumgleichungen der Elektronentheorie nur ganz wenig modifiziert erscheinen. Im zentralen Gebiet des Elektrons hingegen, wo eine große elektrische und mechanische Energie aufgespeichert ist, wird der Raum so stark gekrümmt, daß σ dort zu sehr großen Werten ansteigt, wodurch das Glied $k \sigma$ sehr groß wird, im Durchschnitt von solcher Größe, wie es dem früheren α^2 der Diracschen Theorie entspricht¹⁾.

Ist nun das, was wir erreicht haben, nicht nur als eine formale Vervollkommnung, sondern auch als eine Vertiefung der Elektronentheorie aufzufassen — können wir hoffen, auf diesem Wege

1) Die Gleichungen (6) lauten in allgemein kovarianter Formulierung:

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} F^{vi}}{\partial x_v} = \alpha^2 \varphi^i \quad (A)$$

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} \quad (B)$$

Bei der angenommenen Maßbestimmung ist:

$$F^{ik} = \frac{1}{\sigma^2} F_{ik}, \quad \sqrt{g} = \sigma^4, \quad \varphi^i = \frac{1}{\sigma} \varphi_i,$$

also läßt sich das System (A) in der Form schreiben:

$$\frac{\partial F_{vi}}{\partial x_v} = k \sigma \varphi_i \quad (11)$$

mit k an Stelle von α^2 . Die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} \varphi^v}{\partial x_v} = 0$$

wird jetzt:

$$\frac{\partial \sigma \varphi_v}{\partial x_v} = 0 \quad (12)$$

der Theorie der Materie näher zu kommen? Es wäre dies möglich, wenn es uns gelänge, aus unseren Feldgleichungen ein Gebilde zu konstruieren, das als Repräsentation des Elektrons gelten dürfte.

Offenbar sind jedoch die de Broglieschen „Phasenwellen“, auf die Diracs Theorie letzten Endes zugeschnitten ist, wenig dazu angetan, ein Elektron feldtheoretisch zu repräsentieren. Sie stellen Schwingungen in der Zeit dar, während kaum daran zu zweifeln ist, daß im Hinblick auf den weitgehend stabilen Charakter, den das Elektron nach außen zeigt, ein wirklich befriedigendes feldtheoretisches Modell nur statisch aufgebaut sein kann.

Haben unsere Feldgleichungen statische Lösungen? Und zwar überall reguläre Lösungen, im Sinne der Schrödingerschen „Eigenwertphysik“, da nur solche Lösungen ernstlich in Frage kommen können? Lösungen mit Singularitäten gibt es selbstverständlich, müßten wir aber solche zulassen, so würden unsere Gleichungen um nichts die klassischen Feldgleichungen übertreffen und hätten mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen wie jene.

Im statischen kugelsymmetrischen Fall muß das räumliche Vektorpotential $\mathfrak{A} = 0$ gesetzt werden. Das erkennen wir ohne weiteres aus der Kontinuitätsgleichung. Das Feld wird also durch das skalare Potential φ allein beherrscht. Für dieses haben wir die Gleichung:

$$\Delta\varphi = k\sigma\varphi \quad (13)$$

(Δ der dreidimensionale Laplacesche Operator).

Nun kann diese Gleichung unter keinen Umständen von 0 verschiedene reguläre Lösungen besitzen, — wie das durch eine Integralumformung leicht zu zeigen ist — so lange die rechte Seite überall positiv ist. k ist aber eine positive Konstante, σ ist ebenfalls positiv und kann seiner Bedeutung nach nirgends 0 oder gar negativ werden. So müssen wir also auf unser Vorhaben verzichten bzw. es als vorläufig undurchführbar bezeichnen, bevor die Gleichungen nicht in exakterer Formulierung, nämlich unter Ergänzung durch jene erwähnten quadratischen Glieder, vorliegen.

Es ist dennoch bemerkenswert, daß die Unmöglichkeit statischer Lösungen nicht einen prinzipiellen Hintergrund hat, sondern nur die Folge davon ist, daß wir k als eine positive Konstante eingeführt haben. An den allgemeinen Eigenschaften des Gleichungssystems würde nichts geändert werden, wenn k negativ wäre und — trotz des spekulativen Charakters dieses Gedankens — scheint es mir nicht uninteressant, diese Möglichkeit etwas näher ins Auge zu fassen.

Dann hat man nämlich wirklich das elementare Beispiel einer konsequenten Feldtheorie, die ein Elektron als reguläres, statisches Gebilde tatsächlich zu konstruieren gestattet.

Wir müßten natürlich über den Feldverlauf der geometrischen Funktion σ orientiert sein. In Unkenntnis dessen wollen wir eine Schematisierung vornehmen, was möglich ist, ohne daß der allgemeine Charakter der Lösung einschnei-

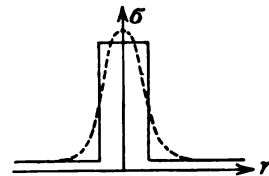


Fig. 1.

dend geändert würde. Die Art der Schematisierung ist aus der Fig. 1 zu ersehen. Die gestrichelte Kurve soll den vermuteten Funktionsverlauf andeuten, als Funktion des Abstandes r , der bei einer kugelsymmetrischen Lösung die einzige veränderliche ist. Die ausgezogene eckige Kurve ist die schematisierte Darstellung¹⁾: inner-

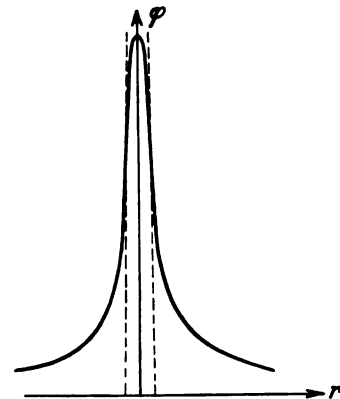


Fig. 2.

halb eines gewissen Gebietes („Radius des Elektrons“) ein konstanter großer Wert, dann plötzliches Herunterfallen auf den konstanten Wert 1 im Außenraum.

Der entsprechende Verlauf des elektrostatischen Potentials ist dann in Fig. 2 angegeben.

Im Außenraum das klassische $\frac{1}{r}$ -Gesetz, im Innenraum findet eine „Abrundung“ statt mit stetigem Anschluß auch in der Tangente.

¹⁾ Diese Art der Schematisierung ist in quantenmechanischen Untersuchungen schon öfters angewendet worden; vgl. z. B. die bekannte Untersuchung von Gamow (ZS. f. Phys. 51, 204, 1928) über den radioaktiven Zerfall.

Nehmen wir die Schwelle bei gleicher Höhe breiter, (also den „Radius“ größer) so ergibt sich das Bild der Fig. 3. Außerhalb wieder das Gesetz $\pm \frac{1}{r}$, innerhalb das Gesetz $\frac{1}{r} \sin \frac{2\pi r}{\lambda_0}$, mit stetigem Anschluß an der Grenze, die um irgend ein ungeradzahliges Vielfaches von λ_0

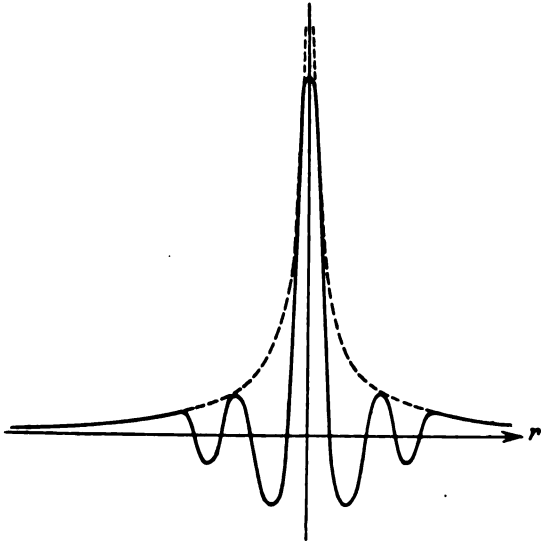


Fig. 3.

vom Mittelpunkt entfernt liegen muß. Aus der Höhe der Schwelle, die wir der Konstanten der Diracschen Theorie entsprechend annehmen, ergibt sich für die Wellenlänge λ_0 :

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} = \alpha = \frac{2\pi m c}{h} \quad (14)$$

also:

$$\lambda_0 = \frac{h}{m c}. \quad (15)$$

Anstelle der de Broglieschen charakteristischen Frequenz tritt hier eine charakteristische Wellenlänge. Die de Brogliesche Phasewelle, die einem ruhenden Elektron zugeordnet ist, besteht aus Schwingungen in der Zeit, mit räumlich konstanter Amplitude. Hier haben wir im Innern des Elektrons umgekehrt: räumliche Schwingungen in der Feldverteilung des Potentials, mit zeitlich konstanter Amplitude. Raum und Zeit haben gewissermaßen ihre Rollen vertauscht.

Da wir eine lineare Gleichung vor uns haben, bleibt ein Proportionalitätsfaktor in der Lösung frei, was mit dem bestimmten Wert e der Ladung in Widerspruch steht. Bedenken wir aber, daß die Gleichung in Wirklichkeit nicht linear ist. Denn σ selbst hängt ja in irgend einer noch unbekannten Weise vom Potential φ ab. Würden

wir diese Abhängigkeit kennen, so müßte sich daraus Höhe und Breite der Schwelle, ebenso wie auch der Amplitudenfaktor — also die Ladung des Elektrons — eindeutig bestimmen. (Genauer gesagt, müßten 2 Lösungen existieren, entsprechend den beiden Grundgebilden Elektron und Proton.) Wir betrachten es als günstiges Zeichen, daß in Höhe und Breite der Schwelle zwei Parameter zur Verfügung stehen, entsprechend der beiden Konstanten, die das Elektron (wie auch das Proton) makroskopisch charakterisieren: Ladung und Masse.

Denken wir uns eine große Anzahl von Elektronen in einer Ebene nebeneinander und schematisieren wir diesen Fall für den Potentialverlauf durch eine unendliche „Wand“, zu der wir die Ladungen zusammenfließen lassen. Wir erhalten

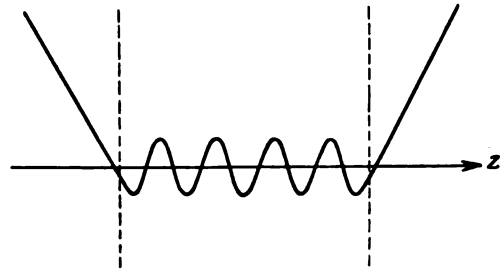


Fig. 4.

das Bild der Fig. 4: Außerhalb, wie klassisch, linearer Anstieg, innerhalb periodische Schwingungen mit konstanter Amplitude. Wird diese Wand mit der Geschwindigkeit v in Bewegung gesetzt, so brauchen wir bloß eine Lorentztransformation anzuwenden, um den Feldverlauf des Potentials zu erhalten. Für die innere periodische Verteilung ergibt sich dann:

$$\sin \frac{2\pi}{\lambda_0} \frac{z - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (16)$$

In einem festen Raumpunkt herrscht also jetzt ein Wechselfeld von der Frequenz:

$$\nu = \frac{1}{\lambda_0} \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m c}{h} \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (17)$$

Streicht die Wand über ein Gitter hinweg, so werden die Gitterelemente mit dieser Frequenz zu Schwingungen angeregt, genau, als wenn eine Lichtwelle entsprechender Frequenz über sie hinwegstreichen würde. Sie müssen also eine Ätherstrahlung aussenden und auch zu Interferenzen Veranlassung geben.

Die Gleichung (17) läßt sich auch in folgender

Form schreiben:

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{mv}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (18)$$

Dann steht links der Impuls eines Lichtquants, rechts der mechanische Impuls des Elektrons, und man könnte sagen, daß dem bewegten Elektron eine Frequenz zugeordnet wird auf Grund der Impulsbeziehung, während es bei de Broglie auf Grund der Energiebeziehung erfolgt. Auch hier vertauschen also Raum und Zeit gewissermaßen ihre Rollen.

Die Wellenlänge, die zu der vom Gitter ausgesandten Strahlung gehört, ist:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \lambda_0 \frac{c}{v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \quad (19)$$

Das ist genau jene Wellenlänge, die in den bekannten Beugungsversuchen von Thomson, Davisson und Germer, Stern, Rupp u. a. experimentell nachgewiesen wurde.

So suggestiv diese Ableitung auch erscheinen mag: einer strengeren Prüfung hält sie nicht stand. Die Art der Vorstellung ist eine gänzlich andere, als die sonst übliche. Hier sind es nicht jene gespensterhaften Phasenwellen — die nicht konkret physikalisch existieren, sondern nur einem Elektron „zugeordnet“ sein sollen — die miteinander interferieren und die Bahn des Elektrons statistisch vorschreiben. Hier wird das Gitter zu einer wirklichen γ -Strahlung angeregt. Diese realistische Vorstellung rächt sich aber an der Erfahrung. Was man wirklich beobachtet, sind keine γ -Strahlen, sondern materielle Strahlen: aus ihren Bahnen abgelenkte β -Strahlen.

So ist es also offenbar noch verfrüht, ein so tief liegendes Problem, wie die Struktur des Elektrons, mit diesen elementaren Ansätzen in Angriff zu nehmen. Dennoch bin ich des Glaubens, daß die im Vorangegangenen skizzierte Untersuchung, die formale Beziehungen der Diracschen Theorie zu den Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes aufdeckt, über das rein Formale hinausgehend noch etwas Tiefergreifendes darstellt; nämlich einen ersten, wenn auch noch weitgehend unvollkommenen Versuch, die Quantenprobleme gemeinsam mit dem Problem der Materie von einer einheitlichen feldtheoretischen Basis aus zu verstehen.

(Eingegangen 31. Oktober 1929.)

Über die Zähigkeit der Elektrolytlösungen.

Von B. N. Finkelstein.

Die erste theoretische Untersuchung über die Zähigkeit der Lösungen stammt bekanntlich von Einstein¹⁾, der im Jahre 1906 die folgende Formel für den Koeffizienten der inneren Reibung κ^* der Lösung eines Nichtelektrolyten vorgeschlagen hat

$$\kappa^* = \kappa(1 + 2,5\varphi). \quad (1)$$

Hier bedeutet κ den Koeffizienten der inneren Reibung des reinen Lösungsmittels; φ bezeichnet das von den Molekeln des gelösten Stoffes im 1 cm³ der Lösung eingenommene Volum, d. h.

$\varphi = \frac{4}{3} \pi R^3 n$, wo R den Halbdurchmesser der gelösten Teilchen ist, n die Anzahl derselben im 1 cm³ der Lösung.

Bei der Ableitung seiner Formel stellte sich Einstein die Teilchen des gelösten Stoffes als neutrale starre Kugeln vom Radius R vor und beschränkte seine Untersuchung auf das Gebiet von hinreichend kleinen Konzentrationen, bei welchen das gesamte Volum aller Teilchen des gelösten Stoffes noch als klein gegen das Volum der ganzen Lösung angesehen werden kann. Unter diesen Annahmen konnte man bei der Ableitung der Formel (1) alle höheren Potenzen der Größe φ vernachlässigen.

Diese Formel muß also als eine angenäherte betrachtet werden und kann, wie man sich leicht überzeugt, durch den folgenden exakten Ausdruck

$$\kappa^* = \kappa \frac{1 + \frac{\varphi}{2} - \frac{15}{2} \varphi^2 + 12 \varphi^3 - 6 \varphi^4}{1 - 2\varphi + \varphi^2} \cong \kappa(1 + 2,5\varphi) + \kappa O(\varphi^2) \quad (2)$$

ersetzt werden.

Durch dieses Resultat unserer Rechnungen wird die von Smoluchowski geäußerte Vermutung, daß „das nächste Glied der Reihenentwicklung die Größenordnung $\left(\frac{R}{r}\right)^5$ oder φ^3 besitzen wird“²⁾ widerlegt.

In derselben soeben zitierten Arbeit hat Smoluchowski — ohne die Rechnungen mitzuteilen — eine Formel für die Zähigkeit einer kolloidalen Lösung veröffentlicht:

$$\frac{\kappa^*}{\kappa} = 1 + 2,5\varphi \left(1 + \frac{\Theta \zeta^2}{2\pi \lambda \kappa R^2}\right). \quad (3)$$

Hier bedeutet Θ die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, λ die spezifische Leitfähigkeit der

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **19**, 1906; ibid. **34**, 591, 1911.

2) M. v. Smoluchowski, Koll.-Zeitschr. **18**, 194, 1916.

Lösung pro 1 cm^3 , ζ das „elektrokinetische Potential“.

Die Smoluchowskische Formel wurde von Kruyt und seinen Schülern auf eine Reihe von Solen angewandt und diente zur Bestimmung der Dimensionen von kolloidalen Teilchen.

Ich hoffe in einer späteren Arbeit auf eine eingehende Besprechung dieser Formel noch zurückkommen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wird die Aufgabe gestellt, die Einsteinsche Theorie auf den Fall, wo als gelöste Substanz ein starker (binärer) Elektrolyt und als Lösungsmittel eine Dipolflüssigkeit (z. B. Wasser) dienen, zu verallgemeinern¹⁾.

Wir werden zu diesem Zwecke von derselben Methode Gebrauch machen, die von Einstein (loc. cit.) zur Aufstellung der Formel (1) angewandt wurde.

§ 1. Betrachten wir — im Anschluß an Einsteins Überlegungen — das Lösungsmittel als eine einfache inkompressible zähe Flüssigkeit und führen wir die oben erwähnte Verallgemeinerung der Theorie in der Weise aus, daß wir den Teilchen des gelösten Stoffes elektrische Ladungen ϵ erteilen und das Lösungsmittel — in bezug auf seine elektrischen Eigenschaften — durch die Größe seiner „makroskopischen“ Dielektrizitätskonstante charakterisieren — so bietet es gar keine Mühe, sich davon zu überzeugen, daß durch eine solche Veränderung der Theorie keine neuen Effekte hervorgerufen werden.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. P. Debye meinen innigsten Dank aussprechen für den in einem Gespräch während des VI. Russischen Physikertages erhaltenen Hinweis darauf, daß der zu erwartende durch elektrische Ladungen der gelösten Teilchen verursachte Effekt bei Berücksichtigung der endlichen Relaxationszeit der Dipolmolekeln des Lösungsmittels erhalten werden kann.

Alle für die Lösung der hier gestellten Aufgabe unentbehrlichen mathematischen Hilfsmittel wurden von Born²⁾ ausgebaut, der in seiner Arbeit über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen die hydrodynamischen Gleichungen für eine inkompressible zähe Dipolflüssigkeit bei der Anwesenheit eines elektrischen Feldes aufgestellt hat.

Wir werden also im folgenden unsere Elektrolytlösung als ein aus starren undeformierbaren

Kugeln vom Halbmesser R und von der Ladung ϵ bestehendes System betrachten, das in eine inkompressible zähe Flüssigkeit, zu deren Beschreibung der Koeffizient der inneren Reibung κ und die Größe M des elektrischen Dipolmomentes der Flüssigkeitspartikeln gebraucht werden, eingetaucht ist.

Die Bewegungsgleichungen für eine solche Flüssigkeit bei der Anwesenheit eines elektrischen Feldes lauten folgenderweise:

$$\text{grad } p = \kappa \Delta \eta - \frac{\eta}{2} \text{rot } \mathfrak{E} + \mathfrak{F} \quad (4)$$

$$\text{div } \mathbf{v} = 0 \quad (4')$$

Hier sind folgende Bezeichnungen angenommen:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E} &= \mathbf{b} \mathfrak{t} - \mathfrak{t} (\mathbf{b} \mathfrak{t}) = [\mathfrak{t} [\mathbf{b} \mathfrak{t}]] \\ \mathbf{b} &= \frac{1}{2} \text{rot } \mathbf{v} \\ \mathfrak{F} &= (p \text{ grad}) \mathfrak{t} \\ \mathfrak{t} &= \frac{M}{kT} \mathfrak{R} \\ p &= -\kappa [\mathbf{b} \mathfrak{t}] \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$\mathbf{v}$ bedeutet den Vektor der Translationsgeschwindigkeit mit den Komponenten u, v, w in rechtwinkligen Koordinaten, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, $\mathfrak{R}$ die „wirksame“ elektrische Feldstärke (siehe unten).

Wir können ferner — nach dem Vorgange Debyes — den Reibungskoeffizient der Dipole η mit dem Koeffizienten der inneren Reibung des Lösungsmittels κ identifizieren.

Wir wollen noch kurz einige Bemerkungen zur Erläuterung des physikalischen Sinnes dieser Gleichungen hinzufügen.

Wegen der inneren Reibung der Dipolflüssigkeit weist die Richtwirkung des angebrachten elektrischen Feldes auf die Dipolmolekeln der Flüssigkeit eine gewisse „Retardierung“ auf, d. h. wenn die Feldquelle (z. B. das Ion) durch die Flüssigkeit wandert, so werden die Dipolmolekeln danach streben, sich nach der momentanen Lage der Feldquelle aufzustellen, aber infolge der Zähigkeit immer etwas zurückbleiben.

Nun hat Born (loc. cit.) gezeigt, daß aus der Differentialgleichung für die Funktion, die die Verteilung der Dipolachsen auf verschiedene Raumrichtungen im Falle eines beliebigen veränderlichen elektrischen Feldes bestimmt, sich mühelos die mechanischen Wirkungen, die in einer Dipolflüssigkeit bei ihrer Bewegung relativ zum Felde auftreten, ergeben. Wenn man die so berechneten Kräfte mit den Bewegungs-

1) Die Resultate dieser Arbeit sind am 7. Mai 1929 in der Gesamtsitzung des Ukrainischen Forschungsinstituts für physikalische Chemie in Dnepropetrowsk vorgetragen.

2) M. Born, Zeitschr. f. Phys. 1, 221, 1920.

gesetzt einer inkompressiblen zähen Flüssigkeit verknüpft, so entstehen gerade die oben angeführten Gleichungen.

Wenn wir uns auf das Gebiet hinreichend kleiner Konzentrationen beschränken, so können wir voraussetzen, daß die durch einzelne Teilchen des gelösten Stoffes hervorgerufenen Wirkungen dem Superpositionsprinzip folgen. Dadurch ist es gestattet, sich mit der Betrachtung eines einfacheren Falles, wenn nämlich in der unbegrenzten Flüssigkeit nur ein einziges Ion sich befindet, zu begnügen.

Denken wir uns das Teilchen im Nullpunkte des Koordinatensystems ruhend. Da das Teilchen eine elektrische Ladung ε trägt, so kann das wirksame Feld, das an den Flüssigkeitsdipolen angreift, durch die folgende Beziehung dargestellt werden

$$\mathfrak{K} = \alpha \frac{\varepsilon}{r^3} \mathbf{r}. \quad (6)$$

Die Größe α erhält in der makroskopischen Elektrodynamik eine einfache Deutung und wird folgendermaßen definiert:

$$\alpha = s + \frac{1-s}{\Theta}, \quad (7)$$

wo Θ die Dielektrizitätskonstante der Dipolflüssigkeit bezeichnet, indem man für die Größe s gewöhnlich den Wert $\frac{1}{3}$ annimmt. Es ist aber vor teilhafter, den Zahlenfaktor α unbestimmt zu lassen und — nach dem Vorgange Borns — für ihn positive Werte zwischen $\frac{1}{\Theta}$ (für $s=0$) und 1 (für $s=1$) einzusetzen.

Setzt man die elektrische Ladung ε gleich Null, d. h. bringt man das elektrische Feld zum Verschwinden, so werden nun die Bewegungsgleichungen (4) und (4') lauten:

$$\text{grad } p^{(0)} = \kappa \Delta \mathbf{v}^{(0)} \quad (8)$$

$$\text{div } \mathbf{v}^{(0)} = 0 \quad (8')$$

und man kommt zu dem von Einstein untersuchten Fall.

Es sei erinnert, daß Einstein die Bewegungsgleichungen für eine gewöhnliche inkompressible zähe Flüssigkeit betrachtete und bei den Grenzbedingungen

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{v}^{(0)} &= 0 \text{ für } r = R, \text{ d. h. an der Teilchen-} \\ &\quad \text{Kugeloberfläche} \\ u^{(0)} &= Ax, v^{(0)} = By, w^{(0)} = Cz \text{ im „Un-} \\ &\quad \text{endlichen“} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

folgende Lösung erhielt:

$$\left. \begin{aligned} u^{(0)} &= Ax - \frac{5}{2} \frac{R^3}{r^5} xD + \frac{5}{2} \frac{R^5}{r^7} xD \\ &\quad - \frac{R^5}{r^5} Ax \\ v^{(0)} &= By - \frac{5}{2} \frac{R^3}{r^5} yD + \frac{5}{2} \frac{R^5}{r^7} yD \\ &\quad - \frac{R^5}{r^5} By \\ w^{(0)} &= Cz - \frac{5}{2} \frac{R^3}{r^5} zD + \frac{5}{2} \frac{R^5}{r^7} zD \\ &\quad - \frac{R^5}{r^5} Cz \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$p^{(0)} = -5\kappa \frac{R^3}{r^5} D, \quad (10')$$

wo wegen der Kontinuitätsgleichung die konstanten Größen A , B und C die Beziehung

$$A + B + C = 0 \quad (11)$$

befriedigen und ferner

$$D = Ax^2 + By^2 + Cz^2 \quad (12)$$

gesetzt ist.

Es ist zu beachten, daß Einstein die sogenannte Dilatationsbewegung der Flüssigkeit bei Anwesenheit einer in derselben suspendierten starren Kugel vom Radius R untersuchte, unter der Annahme, daß das Teilchen jede Bewegung, die aus einer Translation oder Drehung der Flüssigkeit als Ganzes besteht, einfach mitmacht, ohne die Flüssigkeitsbewegung dabei zu beeinflussen. Nun stellen die Größen A , B , C die Werte der Hauptdilatationen der durch Gleichungen (8), (8') und (9) beschriebenen Flüssigkeitsbewegung dar.

Es ist ganz offensichtlich, daß auch für die hier untersuchten Gleichungen (4) und (4') Grenzbedingungen von demselben Typus wie die Grenzbedingungen (9) gelten. Aber eine exakte Lösung dieser Gleichungen stößt auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Deshalb muß — nach dem Vorgange Borns — die Methode der sukzessiven Approximationen angewandt werden, indem wir die beiden letzten Glieder auf der rechten Seite als klein betrachten.

Die Lösung des Gleichungssystems nullter Näherung ist die von Einstein gewonnene. In der nächsten Näherung fügt man zu der Lösung $\mathbf{v}^{(0)}$, $p^{(0)}$ noch Zusatzglieder $\mathbf{v}^{(1)}$, $p^{(1)}$ hinzu, die den Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \text{grad } p^{(1)} &= \kappa \Delta \mathbf{v}^{(1)} - \frac{\kappa}{2} \text{rot } \mathfrak{S}^{(0)} + \mathfrak{F}^{(0)} \\ \text{div } \mathbf{v}^{(1)} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

mit den Grenzbedingungen

$$\mathbf{v}^{(1)} = 0 \text{ an der Kugeloberfläche } (r = R) \quad (14)$$

und im „Unendlichen“
genügen.

Dabei muß die Berechnung der von $\mathfrak{S}^{(0)}$ und $\mathfrak{F}^{(0)}$ abhängigen Glieder nach den Formeln (5) und (10) erfolgen, woraus sich ergibt

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{S}_x^{(0)} &= -\frac{5}{2} H^2 \frac{R^3}{r^9} yz (B-C) \\ \mathfrak{S}_y^{(0)} &= -\frac{5}{2} H^2 \frac{R^3}{r^9} xz (C-A) \\ \mathfrak{S}_z^{(0)} &= -\frac{5}{2} H^2 \frac{R^3}{r^9} xy (A-B) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{F}_x^{(0)} &= -\frac{5}{2} \kappa H^2 \frac{x}{r^{11}} [(A-B)y^2 - (C-A)z^2] \\ \mathfrak{F}_y^{(0)} &= -\frac{5}{2} \kappa H^2 \frac{y}{r^{11}} [(B-C)x^2 - (A-B)z^2] \\ \mathfrak{F}_z^{(0)} &= -\frac{5}{2} \kappa H^2 \frac{z}{r^{11}} [(C-A)x^2 - (B-C)y^2] \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$$H = a \frac{\varepsilon M}{k T} \quad (17)$$

In dieser Weise erhalten wir nun endlich folgendes System von partiellen Differentialgleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial p^{(1)}}{\partial x} &= \kappa \Delta u^{(1)} - 10 \kappa H^2 \frac{R^3}{r^9} Ax + \frac{55}{4} \kappa H^2 \frac{R^2}{r^{11}} x (Ax^2 + By^2 + Cz^2) \\ \frac{\partial p^{(1)}}{\partial y} &= \kappa \Delta v^{(1)} - 10 \kappa H^2 \frac{R^3}{r^9} By + \frac{55}{4} \kappa H^2 \frac{R^2}{r^{11}} y (Ax^2 + By^2 + Cz^2) \\ \frac{\partial p^{(1)}}{\partial z} &= \kappa \Delta w^{(1)} - 10 \kappa H^2 \frac{R^3}{r^9} Cz + \frac{55}{4} \kappa H^2 \frac{R^2}{r^{11}} z (Ax^2 + By^2 + Cz^2) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial x} + \frac{\partial v^{(1)}}{\partial y} + \frac{\partial w^{(1)}}{\partial z} = 0 \quad (18')$$

mit den Grenzbedingungen (14).

Da die Integration dieser Gleichungen kein prinzipielles Interesse bietet und sich ohne weiteres ausführen läßt, so wollen wir hier nur das endgültige Resultat andeuten:

$$\left. \begin{aligned} u &= u^{(0)} + u^{(1)} = x D \left(\frac{a_1}{r^5} + \frac{a_2}{r^7} + \frac{a_3}{r^9} \right) + Ax \left(a_4 + \frac{a_5}{r^5} + \frac{a_6}{r^7} \right) \\ v &= v^{(0)} + v^{(1)} = y D \left(\frac{a_1}{r^5} + \frac{a_2}{r^7} + \frac{a_3}{r^9} \right) + By \left(a_4 + \frac{a_5}{r^5} + \frac{a_6}{r^7} \right) \\ w &= w^{(0)} + w^{(1)} = z D \left(\frac{a_1}{r^5} + \frac{a_2}{r^7} + \frac{a_3}{r^9} \right) + Cz \left(a_4 + \frac{a_5}{r^5} + \frac{a_6}{r^7} \right) \\ p &= p^{(0)} + p^{(1)} = 2 \kappa a_1 \frac{D}{r^5} + \kappa b \frac{D}{r^9} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

$$(19')$$

wo

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= -\frac{5}{2} R^3 - \frac{125}{336} \frac{H^2}{R} \\ a_2 &= -\frac{5}{2} R^5 + \frac{625}{504} H^2 R \\ a_3 &= -\frac{125}{144} H^2 R^3 \\ a_4 &= 1 \\ a_5 &= -R^5 - \frac{125}{252} H^2 R \\ a_6 &= \frac{125}{252} H^2 R^3 \\ b &= \frac{5}{24} H^2 R^3 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Um uns bei unserer Untersuchung mit derselben Näherung wie in der Einsteinschen Arbeit zu begnügen, behalten wir im folgenden nur solche Glieder bei, deren Größenordnung $\left(\frac{R}{\varrho}\right)^3$ nicht überschreitet, wo ϱ aus der Beziehung $\frac{4}{3} \pi \varrho^3 = 1$ bestimmt wird, d. h. den Radius einer Kugel vom Volumen Eins darstellt.

Bei der Bestimmung der Größenordnung der Koeffizienten $a_1, \dots, a_6$ und b ist zu beachten, daß für Wasser bei $T = 300^\circ$ abs. sich ergibt

$$H = a \frac{\varepsilon M}{k T} = a \cdot 6,6 \cdot 10^{-15} \cong O(R^2). \quad (21)$$

Nun wollen wir jetzt mit Einstein die Wärmeproduktion Q pro 1 sec. im 1 cm^3 der betrachteten Dipolflüssigkeit, deren Dilatationsbewegung durch eine geladene Kugel vom Halbdurchmesser R beeinflusst ist, berechnen.

und wie früher

$$\begin{aligned} D &= Ax^2 + By^2 + Cz^2 \\ A + B + C &= 0. \end{aligned}$$

Zu diesem Zwecke führe man die Dissipationsfunktion W ein. Dann ist bekanntlich

$$Q = 2 \int W d\tau, \quad (22)$$

wo die Integration über das betrachtete Flüssigkeitsvolumen erstreckt wird¹⁾.

Die Dissipationsfunktion ist im allgemeinen

eine Invariante, die für eine inkompressible zähe Flüssigkeit der Summe der Hauptminoren zweiten Grades der den Spannungstensor $\mathbf{K}$ darstellenden Matrix proportional ist¹⁾:

$$W = \frac{1}{2\kappa} (K_{yy}K_{zz} + K_{zz}K_{xx} + K_{xx}K_{yy} - K_{yz}K_{zy} - K_{xz}K_{zx} - K_{xy}K_{yx}). \quad (23)$$

In der eingangs zitierten Arbeit hat Born auf das folgende Schema hingewiesen:

$$\left. \begin{aligned} K_{xx} &= -2\kappa \frac{\partial u}{\partial x} & K_{yx} &= -\kappa \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\kappa}{2} \mathfrak{S}_x & K_{zx} &= -\kappa \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\kappa}{2} \mathfrak{S}_y \\ K_{xy} &= -\kappa \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\kappa}{2} \mathfrak{S}_x & K_{yy} &= -2\kappa \frac{\partial v}{\partial y} & K_{zy} &= -\kappa \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) - \frac{\kappa}{2} \mathfrak{S}_x \\ K_{xz} &= -\kappa \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) - \frac{\kappa}{2} \mathfrak{S}_y & K_{yz} &= -\kappa \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) + \frac{\kappa}{2} \mathfrak{S}_x & K_{zz} &= -2\kappa \frac{\partial w}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Nach dem Einsetzen dieser Ausdrücke in die Formel (23) für die Dissipationsfunktion W erhält man für die Größe Q den folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned} Q &= 2\kappa \int (\text{grad } \mathbf{v})^2 d\tau \\ &+ \kappa \int \left[\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 \right. \\ &\left. + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \right] d\tau - \frac{\kappa}{4} \int \mathfrak{S}^{(0)2} d\tau. \end{aligned} \quad (25)$$

Nun wollen wir aus reinen Bequemlichkeits-

$$\left. \begin{aligned} \bar{K}_{xx} &= p - 2\kappa \frac{\partial u}{\partial x}, & \bar{K}_{yx} &= -\kappa \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right), & \bar{K}_{zx} &= -\kappa \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \\ \bar{K}_{xy} &= -\kappa \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), & \bar{K}_{yy} &= p - 2\kappa \frac{\partial v}{\partial y}, & \bar{K}_{zy} &= -\kappa \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \\ \bar{K}_{xz} &= -\kappa \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right), & \bar{K}_{yz} &= -\kappa \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right), & \bar{K}_{zz} &= p - 2\kappa \frac{\partial w}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Geht man in die Formel (25) mit dem Gauss'schen Satz und den Grenzbedingungen (14) ein und berücksichtigt weiter die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen

$$\mathfrak{F} = \text{grad } p + \text{div } \mathbf{K} \quad (28)$$

$$\text{div } \mathbf{v} = 0, \quad (28')$$

so läßt sich ohne weiteres zeigen, daß

$$\begin{aligned} Q &= \bar{Q} - \int \left[u \left(\frac{\partial p}{\partial x} - \kappa \Delta u \right) + v \left(\frac{\partial p}{\partial y} - \kappa \Delta v \right) \right. \\ &\left. + w \left(\frac{\partial p}{\partial z} - \kappa \Delta w \right) \right] d\tau + \frac{\kappa}{4} \int \mathfrak{S}^{(0)2} d\tau. \end{aligned} \quad (29)$$

Da wir die Wärme, welche pro 1 sec. innerhalb 1 cm³ entwickelt wird, berechnen, so muß hier die Integration im ersten Gliede über die Oberfläche einer Kugel vom Radius ϱ und in den

gründen eine Hilfsgröße $\bar{Q}$ einführen

$$\bar{Q} = \int (X_n u + Y_n v + Z_n w) d\sigma, \quad (26)$$

wo die Integration über die dem betrachteten Flüssigkeitsvolumen begrenzende Oberfläche erstreckt ist.

Ferner sind hier definitionsgemäß folgende Beziehungen erfüllt:

$$\left. \begin{aligned} X_n &= - \left(\bar{K}_{xx} \frac{x}{r} + \bar{K}_{xy} \frac{y}{r} + \bar{K}_{xz} \frac{z}{r} \right) \\ Y_n &= - \left(\bar{K}_{yx} \frac{x}{r} + \bar{K}_{yy} \frac{y}{r} + \bar{K}_{yz} \frac{z}{r} \right) \\ Z_n &= - \left(\bar{K}_{zx} \frac{x}{r} + \bar{K}_{zy} \frac{y}{r} + \bar{K}_{zz} \frac{z}{r} \right) \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

beiden letzten Gliedern über das Volumen zwischen zwei konzentrischen Kugeln von den Radien ϱ und R ($\varrho \gg R$; $\frac{4}{3} \pi \varrho^3 = 1$) und dem Mittelpunkt im Koordinatenursprung ausgeführt werden.

Durch Berücksichtigung der Relationen

$$\left. \begin{aligned} \int d\sigma &= 4\pi\varrho^2 \\ \int x^2 d\sigma &= \int y^2 d\sigma = \int z^2 d\sigma = \frac{4}{3} \pi \varrho^4 \\ \int x^4 d\sigma &= \int y^4 d\sigma = \int z^4 d\sigma = \frac{4}{5} \pi \varrho^6 \\ \int x^2 y^2 d\sigma &= \int x^2 z^2 d\sigma = \int y^2 z^2 d\sigma = \frac{4}{15} \pi \varrho^6 \\ \int D^2 d\sigma &= \frac{8}{15} \pi \varrho^6 \delta^2 \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

1) G. Jaumann, Ann. d. Phys. (4), 8, 752, 1902.

1) G. Jaumann, Ann. d. Phys. (4), 8, 752, 1902.

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{d\tau}{r^n} &= \frac{4\pi}{(n-3)} \left(\frac{1}{R^{n-3}} - \frac{1}{\varrho^{n-3}} \right) \\
 \int \frac{x^2}{r^n} d\tau &= \int \frac{y^2}{r^n} d\tau = \int \frac{z^2}{r^n} d\tau = \frac{4}{3(n-5)} \left(\frac{1}{R^{n-5}} - \frac{1}{\varrho^{n-5}} \right) \\
 \int \frac{x^4}{r^n} d\tau &= \int \frac{y^4}{r^n} d\tau = \int \frac{z^4}{r^n} d\tau = \frac{4}{5(n-7)} \left(\frac{1}{R^{n-7}} - \frac{1}{\varrho^{n-7}} \right) \\
 \int \frac{x^2 y^2}{r^n} d\tau &= \int \frac{x^2 z^2}{r^n} d\tau = \int \frac{y^2 z^2}{r^n} d\tau = \frac{4}{15(n-7)} \left(\frac{1}{R^{n-7}} - \frac{1}{\varrho^{n-7}} \right) \\
 \int \frac{D^2}{r^n} d\tau &= \frac{8\delta^2}{15(n-7)} \left(\frac{1}{R^{n-7}} - \frac{1}{\varrho^{n-7}} \right),
 \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

wo $\delta^2 = A^2 + B^2 + C^2$ (32)
erhält man in der hier benutzten Näherung

$$Q = 2\delta^2 \kappa \left(1 + \frac{\Phi}{2} \Omega \right), \quad (33)$$

wo $\Phi = \frac{4}{3} \pi R^3$ (34)

$$\Omega = 1 + \frac{25 H^2}{28 R^4} + \frac{7345 H^4}{232748 R^8}. \quad (35)$$

Würde die Kugel gar keine elektrische Ladung besitzen, so wäre die Wärmeproduktion im 1 cm^3 pro 1 sec. gleich

$$Q^{(0)} = 2\delta^2 \kappa \left(1 + \frac{\Phi}{2} \right). \quad (36)$$

§ 2. Sind in 1 cm^3 einer Dipolfüssigkeit n elektrisch geladene Kugeln (Ionen) vorhanden, deren Wechselwirkung wir vernachlässigen, so kann man bei der Voraussetzung daß die Wirkungen einzelner Ionen sich additiv zusammensetzen, die Wärmeproduktion in 1 cm^3 pro 1 sec. folgenderweise ausdrücken

$$Q^* = 2\delta^2 \kappa \left(1 + \frac{\varphi}{2} \Omega \right), \quad (37)$$

wo $\varphi = n \Phi$. (38)

Andererseits, wenn man durch κ^* den Koeffizienten der inneren Reibung unserer Lösung, d. h. einer Suspension geladener Teilchen in einer Dipolfüssigkeit bezeichnet, so ist es möglich zu setzen

$$Q^* = 2\delta^{*2} \kappa^*, \quad (39)$$

wo nach dem Vorgange Einsteins für δ^* in der hier benutzten Näherung die folgenden Beziehungen gelten:

$$\delta^{*2} = \delta^2 (1 - 2\varphi\omega) + O(\varphi^2) \quad (40)$$

$$\omega = 1 + \frac{25 H^2}{168 R^4} \quad (40')$$

Nach der Elimination der Größe δ^2 unter den Formeln (37), (39) und (40) und nach der Vernachlässigung aller höheren Potenzen von φ ergibt sich

$$\frac{\kappa^*}{\kappa} = 1 + 2,5\varphi \left(\frac{4}{5} \omega + \frac{1}{5} \Omega \right) \quad (41)$$

oder endgültig

$$\kappa^* = \kappa \left[1 + 2,5\varphi \left(1 + \frac{25 H^2}{84 R^4} + \frac{1469 H^4}{232748 R^8} \right) \right] \quad (42)$$

wo wie früher

$$H = a \frac{\varepsilon M}{k T}.$$

Der eingehenden Besprechung der hier gewonnenen Formel im Zusammenhange mit dem umfangreichen Tatsachenmaterial soll demnächst eine besondere Notiz gewidmet sein.

Es muß aber ausdrücklich betont werden, daß von der Formel (42) jedenfalls keine quantitativen Resultate zu erwarten sind, wegen einiger zur Erleichterung der Rechnung gemachten Vernachlässigungen, und insbesondere deswegen, weil in der entwickelten Theorie Begriffe — wie z. B. Ionendurchmesser usw. — eingeführt werden, welche zurzeit keine exakte Definition zulassen und mit den Überlegungen der Kontinuums-theorie kaum in Einklang gebracht werden können¹⁾.

Es ist noch zu beachten, daß unsere Formel sogar keine qualitative Erklärung des anomalen Verhaltens einiger Salze — wie z. B. einer durch K , Cs , NH_4 hervorgerufene Zähigkeitsverminderung — zuläßt.

Zum Schlusse halte ich es für eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. P. Debye meinen innigsten Dank für wertvolle Hinweise auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. J. Frenkel bin ich für sein beständiges Interesse an dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist das Problem der Zähigkeit elektrolytischer Lösungen vom Standpunkte der Debyeschen Theorie starker Elektrolyte von Falkenhagen und Dole in Angriff genommen worden.

Aus der Zusammenstellung ihrer Resultate mit den hier veröffentlichten folgt, daß für die Abhängigkeit der Zähigkeit elektrolytischer Lösungen von der Konzentration zwei — in der ersten Näherung voneinander ganz unabhängiger — Effekte maßgebend sind.

Einer ausführlichen Diskussion der dabei entstehenden Fragen sowie auch einer vereinfachten Ableitung der hier dargestellten Resultate soll demnächst eine besondere Notiz gewidmet sein.

Z. Zt. Leningrad, den 9. Januar 1930.

1) M. Born, loc. cit.

Dnepropetrowsk, Mai 1929.

(Eingegangen 17. Okt. 1929.)

Über Versuche mit dem Elektronenzählrohr.

Von A. K. Das und K. Wölcken.

Zusammenfassung.

Es werden die bei der Herstellung von Elektronenzählrohren gewonnenen Erfahrungen mitgeteilt, sowie Zahlenangaben über die Empfindlichkeit des Zählrohres für $Ra\gamma$ -Strahlen gemacht. Diese Werte weichen von den bisher veröffentlichten Werten anderer Autoren nicht wesentlich ab. Es wurde der Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\mu}{\rho}$ für $Ra\gamma$ -Strahlen in Blei bestimmt und die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Entfernung (quadratisches Entfernungsgesetz) geprüft.

Beschreibung des Zählrohres.

Das von uns benutzte Zählrohr (Fig. 1) ist bis auf gewisse Abweichungen nach der Beschreibung von Geiger und Müller (Physik. Zeitschr. 29, 839, 1928 und 30, 489, 1929) im Geophysikalischen

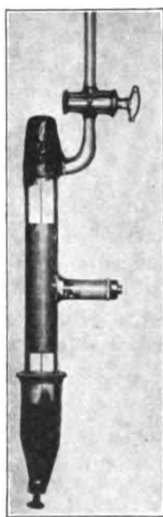


Fig. 1.

Institut in Göttingen von uns hergestellt. Es besteht aus einem Zylinder von etwa 1 mm starkem Zinkblech, Durchmesser 11 mm, Länge 52 mm, der sich in einem Glasrohr von etwa 100 mm Länge und 1 mm Wandstärke befindet. Das Glasgefäß ist mit einem Hahn versehen, um bequem mit verschiedenen Gasarten und -drücken arbeiten zu können. Für den axial gespannten Draht sind außen an beiden Enden einfache Spannvorrichtungen angebracht; um den Draht leicht auswechseln zu können trägt das Glasrohr an einer Seite einen Stutzen mit Schliff. Das Rohr ist mit Paraffin sehr leicht für den Druck-

bereich, in dem gearbeitet wurde (um 20 mm Hg) abzudichten. Als Draht verwandten wir Stahldraht von 0,3 mm Durchmesser, der folgendermaßen präpariert wurde: Ein etwa 20–30 cm langes Stück wird sorgfältig gereinigt und mit Äther entfettet, dann sehr vorsichtig elektrisch geheizt (etwa 2,4 Ampère). Beim Erhitzen kann man an der Oberfläche des Stahldrahtes nacheinander etwa folgende Farbstufen beobachten, zuerst zeigt sich ein schwaches rosa, das allmählich stärker wird, erst auf violett und dann, nach ungefähr 2–4 Minuten im ganzen, auf tief blau umschlägt. Wird der Draht noch weiter geheizt, so erfolgt ein weiterer Farbumschlag auf hellblau bis blank-weiß. Der Heizstrom wird kurz vor diesem Farbwechsel, also noch im tiefblauen Stadium abgeschaltet, der Draht vorsichtig in das Rohr eingezogen, dieses mit Paraffin oder auch mit Klebwachs gut abgedichtet und auf den gewünschten Druck ausgepumpt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen nicht sogleich Spannung an das Rohr zu legen, sondern den fertig eingezogenen Draht erst noch 3–4 Tage „altern“ zu lassen. Dann kann vorsichtig, schrittweise die Spannung angelegt werden, bis es bei der Zählspannung anspricht und bei gleichbleibender Versuchsanordnung über einen Spannungsbereich von einigen 10 Volt die gleiche Impulszahl pro Zeiteinheit anzeigt. Wir halten es in Übereinstimmung mit Geiger und Müller für notwendig den Draht sorgfältig zu präparieren, um ein

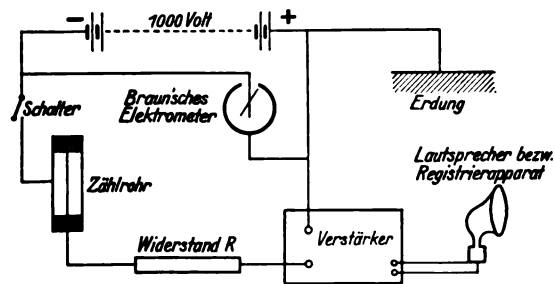


Fig. 2.

quantitativ arbeitendes Zählrohr zu erhalten. Die von uns benutzte Schaltung ist aus Fig. 2 zu ersehen.

Die hohe Spannung lieferte eine Batterie von gut isoliert aufgestellten Anodenbatterien, der Widerstand R ist von der Größenordnung 10^{10} Ohm. Um die atmosphärischen Störungen zu vermeiden benutzten wir als Erdung Kabelrollen mit einigen hundert Metern Drahtlänge. Als Verstärker diente ein 3-Röhren-Widerstandsverstärker oder auch mit gutem Erfolge ein 4-Röhren-Rundfunk-Empfangsgerät der Firma Sachsenwerk.

War bei den Versuchen die Anzahl der Impulse klein, bis etwa 20 in der Minute, so wurde sie einfach von zwei Beobachtern am Lautsprecher unabhängig voneinander ausgezählt. Da der Lautsprecher die Impulse als laute und deutliche Knackse wiedergab, sind immer übereinstimmende Anzahlen gefunden worden. War die Anzahl der Impulse pro Minute größer als 20, so wurden sie optisch mit Hilfe eines Lautsprechersystems, das mit einem Spiegelchen versehen ist (B. Brockamp, Zeitschr. f. Geophys. 404, 1928) registriert. Die Laufgeschwindigkeit des Registrierfilms betrug bis zu 3 cm in der Sekunde. Kontrollversuche, bei denen registriert und gezählt wurde ergaben vollkommen übereinstimmende Werte. Unser Zählrohr Nr. 1, mit dem alle Versuche durchgeführt wurden, hatte die oben angegebenen Dimensionen, war mit Luft von 25 mm Hg Druck gefüllt und benötigte eine Zählspannung von 900 Volt.

Ergebnisse der Versuche mit Radium- γ -Strahlen.

Empfindlichkeitsbestimmung.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Zählrohres wurde die Anzahl der Impulse bestimmt, die ein geeichtes Ra-Bromid-Präparat mit einem Ra-Gehalte von 0,10 mg in 75, 100 und 130 cm Entfernung erzeugt. Das Zählrohr befand sich in einem Bleipanzern von 8,8 cm maximaler Wandstärke, der vordem zu Messungen mit der Kolhörsterschen Ionisationskammer gedient hatte und hierbei als strahlungsfrei befunden wurde. Der Panzer war nur nach oben hin offen, das Präparat befand sich senkrecht über dem Zählrohr, dessen Längsachse horizontal stand (Fig. 3). Sämtliche Versuche wurden im Gaußhaus des Geophysikalischen Instituts in Göttingen unternommen. Das Gaußhaus besitzt leichte Holzwände und ein Holzdach, so daß die durchdringende Höhen-

strahlung durch das Dach und die Wände nur sehr wenig geschwächt wird. Es ergaben sich folgende Werte:

Für die Wirkung der γ -Strahlen von einem mg. Ra in 1 m Entfernung ergibt sich im Mittel 123 Impulse pro Minute und cm^2 der wirksamen Zählerfläche. Käme die Strahlung gleichmäßig

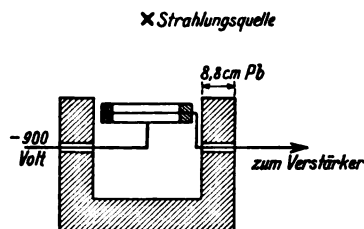


Fig. 3.

von allen Seiten, so wäre die gesamte Oberfläche des Rohres als wirksame Zählerfläche zu betrachten. Bei unserer Versuchsanordnung kam die zu messende Strahlung als nahezu parallele Strahlung von oben, so daß als wirksame Zählerfläche sehr nahe die Projektion des Rohres auf die Horizontalebene, also sein Querschnitt ($5,72 \text{ cm}^2$), einzusetzen ist. Geiger und Müller (Physik. Zeitschr. 30, 489, 1929) geben als Mittelwert (auf gleichen Maßstab umgerechnet) 104 Impulse, H. Neufeldt (Physik. Zeitschr. 30, 494, 1929) in völliger Übereinstimmung mit uns 123 Impulse pro Minute und cm^2 der wirksamen Zählerfläche an. Bei unseren Messungen ist nicht berücksichtigt worden, daß sekundäre γ -Strahlen, die besonders stark bei schiefer Inzidenz der primären γ -Strahlen an den Bleiwänden des Panzers entstehen (V. F. Hess, Phys. Zeitschr. 14, 1135, 1913), zu den gemessenen Werten beigetragen haben. Dieser Effekt könnte schätzungsweise bis zu 5 Proz. der gemessenen Werte ausmachen.

Tabelle I.

Bestimmung der Empfindlichkeit des Zählrohres.

Datum	Versuchsdauer min	Abstand r des Präparates vom Zähler in cm	Versuchs- anordnung	Gesamtzahl der Impulse	Zahl der Impulse			
					a pro min	b pro min und cm^2 der wirksamen Zählerfläche	c = b abzügl. Höhen- und Reststrah- lung	d = $c \cdot r^2$ [qua- dratisches Entfernungs- gesetz (r in m)]
9. 11. 1929	30	—	Panzer oben offen, ohne Ra	255	8,5	1,5	—	—
„	4	100	Panzer oben offen, 10 ⁻⁴ g Ra in 100cm Entfernung	308	77,0	13,5	12,0	12,0
„	3	75	in 75cm Entfernung	412	137,3	24	22,5	12,7
„	5	130	in 130cm Entfernung	245	49,0	8,6	7,1	12,0

Tabelle II.

	Beobachtungs- dauer	Zahl der Impulse		
		Gesamt	pro min	pro min und cm ² der wirksamen Zählerfläche
a) Mit <i>Ra</i>	1 Stunde	940	15,67	2,74
b) Ohne <i>Ra</i>	"	735	12,25	2,14
$\Delta = a) - b)$		205		0,60

Nachdem es H. Neufeldt gelungen ist, mit einem besonders günstig gebauten Zählrohr Radiummengen von nur $1,2 \cdot 10^{-6}$ mg durch ihre γ -Strahlung in kurzer Zeit (6 Stunden) bis auf 10 Proz. genau zu bestimmen (Physik. Zeitschr. **30**, 494, 1929), erschien es uns wünschenswert zu erfahren, ob derart geringe Radiummengen auch mit unserem Zählrohr noch zu erfassen seien. Wir beobachteten im ganzen zwei Stunden, eine Stunde zur Ermittlung der Rest- und Höhenstrahlung, eine Stunde mit einem Radiumpräparat von $2,27 \cdot 10^{-6}$ mg *Ra*-Gehalt in einem mittleren Abstände von 2,3 cm vom Zählrohr und erhielten folgende Werte:

Weil die Dimensionen des Präparates, einer Lösung von 18 ccm Volumen, und des Zählrohrs nicht mehr gegenüber der Entfernung vernachlässigt werden dürfen, so kann das quadratische Abstandsgesetz zur Ermittlung des *Ra*-Gehalts nicht verwandt werden. Da die strenge Formel für diesen Fall eine sehr umständliche Auswertung erfordert, so benutzen wir doch als Annäherung das quadratische Entfernungsgesetz. Ein mg *Ra* in 1 m Entfernung erzeugt 123 Impulse pro min und cm² der wirksamen Zählerfläche. Danach entspricht einer Impulszahl von 0,6 und einem mittleren Abstand von 2,3 cm ein *Ra*-Gehalt von $2,6 \cdot 10^{-6}$ mg. Das Präparat soll nach Angabe des Herstellers einen Gehalt von $2,27 \cdot 10^{-6}$ mg besitzen.

Absorption von *Ra*- γ -Strahlen in Blei

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie bei der Empfindlichkeitsbestimmung; das Präparat von 0,10 mg befand sich 1 m senkrecht über dem Zählrohr. Der Panzer wurde nacheinander mit 4 Bleiplatten von je 2,2 cm Stärke

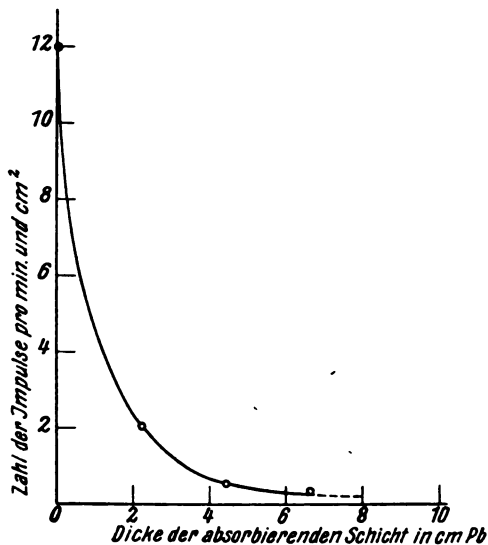


Fig. 4.

bedeckt. Von 2,2 cm Bleibedeckung ab wurde je 30 Minuten mit und 30 Minuten ohne Radium

Tabelle III.

Absorption von *Ra*- γ -Strahlen in Blei.

Dicke der absorbierenden Schicht in cm Pb	Versuchs- dauer in min	mit <i>Ra</i> Zahl der Impulse			Versuchs- dauer in min	ohne <i>Ra</i> Zahl der Impulse			pro min und cm ² durch <i>Ra</i> erzeugt	Scheinbarer Massen- absorptions- koeffizient $\frac{\mu}{\rho}$
		Gesamt	pro min	pro min und cm ² der wirks. Zählerfläche		Gesamt	pro min	pro min und cm ²		
8,8	30	203	6,8	1,2	30	215	7,2	1,3	—	—
6,6	30	203	8,8	1,5	30	200	6,7	1,2	0,36	$1,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^1$
4,4	30	349	11,6	2,0	30	253	8,4	1,5	0,56	$5,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^1$
2,2	30	559	18,6	3,3	30	207	6,9	1,2	2,05	$7,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^1$
0	4	308	77,0	13,5	30	255	8,5	1,5	12,0	

beobachtet. Das Ergebnis ist in Tabelle III und Fig. 4 zusammengestellt.

Für die Bleidicken 6,6 und 4,4 cm ist die Zahl der durch Radium verursachten Impulse (0,36 bzw. 0,56) wegen der zu kurzen Beobachtungsdauer nur sehr ungenau. Die Zahlen $5,2 \cdot 10^{-2}$ und $7,1 \cdot 10^{-2}$ für den Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu}{\rho}$ sollten die Größenordnung richtig wiedergeben. Für harte γ -Strahlen des Radium C fand Kovarik (Phys. Rev. **23**, 559, 1924) $\frac{\mu}{\rho} = 4,14 \cdot 10^{-2}$. Es ist zu berücksichtigen, daß bei unseren Messungen auch die weichen γ -Strahlen mitwirkten.

Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der durchdringenden Höhenstrahlung in Blei ist wegen der zu kurzen Beobachtungszeit und der Schwankungen der Intensität der Höhenstrahlung die Beobachtungsgenauigkeit viel zu gering.

Göttingen, Geophysikalisches Institut, November 1929.

(Eingegangen 10. Dezember 1929.)

Über eine neue Art von Photozellen.

(Vorläufige Mitteilung.)

B. Lange.

Obgleich eine direkte Umwandlung von Licht in nutzbare elektrische Energie auf Grund unserer Naturerkenntnis möglich scheint, haben alle bisherigen Versuche zu äußerst geringen Ausbeuten geführt. Der Photoeffekt hat bisher lediglich bei der Umwandlung von Lichtimpulsen in elektrische Stromstöße bei Tonfilm und Bildtelegraphie erhebliche Bedeutung erlangt.

Der Photoeffekt besteht bekanntlich darin, daß ein Lichtquant $h\nu$ absorbiert und dafür ein Elektron aus dem Metall ausgelöst wird. Diese Elektronen haben aber nicht eine dem $h\nu$ entsprechende kinetische Energie, sondern nach dem Einsteinschen photoelektrischen Grundgesetz höchstens eine um einen gewissen Schwellenwert kleinere, d. h. es gilt die Beziehung:

$$\frac{m}{2} v^2 = h\nu - x = h\nu - h\nu_0.$$

Für $h\nu < x$ findet dabei überhaupt keine Emission statt. Dieser Schwellenwert x erwies sich nun empirisch als identisch mit der Elektronenaustrittsarbeit.

Der geringe Wirkungsgrad der bekannten Photozellen (Alkalizellen) beruht nun auf der

hohen Austrittsarbeit der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen.

Wie gezeigt wird, ließ sich durch Vermeidung des Elektronenaustritts in ein Vakuum oder einen Gasraum der Wirkungsgrad der neuen Photozellen¹⁾ erheblich steigern. Bei der neuen Zelle gelangen die Photoelektronen direkt in eine Zwischenschicht, die aus einem unipolaren Halbleiter besteht und die mit einer zweiten kondensator-

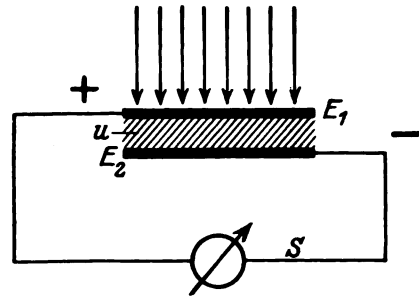


Fig. 1. Schema der Photozelle.

artig angeordneten Metallelektrode in unmittelbarem Kontakt steht. Durch das niedere Grenzflächenpotential Metall-Halbleiter im Vergleich zur gewöhnlichen Photozelle mit der Grenzfläche Metall-Vakuum wird hierdurch der Wirkungsgrad erhöht. In Fig. 1 ist eine derartige Anordnung schematisch wiedergegeben.

E_1 ist die metallisch flächenartig ausgebildete Auffangelektrode, die bestimmt ist unter dem Einfluß einer Strahlung zu stehen. Die hierbei ausgelösten Photoelektronen gelangen durch die unipolar leitende Schicht u zur Gegenelektrode E_2 , so daß die Elektronen in einem äußeren Stromkreis S fließen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, diese Zwischenschicht u möglichst dünn, z. B. nur aus wenigen Moleküllagen bestehend, auszubilden. Hierdurch wird eine praktisch trägheitslose Arbeitsweise der Zelle erreicht, die z. B. Lichtimpulse im Gebiet der Tonfrequenz in elektrische Stromstöße derselben Frequenz umwandelt und im Lautsprecher hörbar macht. Untersuchungen mit dem Saitengalvanometer führten zu demselben Ergebnis. Die geringen Verzerrungen des in Fig. 2 wiedergegebenen Oszillogramms sind auf die Trägheit des Galvanometerfadens zurückzuführen. Bei höheren Frequenzen macht sich außerdem die Eigenkapazität der Zelle bemerkbar.

Durch die dünne Zwischenschicht wird außerdem der innere Widerstand der Zelle verringert und die Stromausbeute erhöht. Hierdurch wird erreicht, daß bei der neuen Photozelle die An-

1) Nach einer privaten Mitteilung ist unabhängig von dieser Arbeit W. Schottky auf Grund rein theoretischer Überlegungen zu einer ähnlichen Anordnung gelangt.

Tabelle.

Zellentyp	Grenzwellenlänge $m\mu$	Austrittsarbeit Volt	Quantenausbeute Coul/cal
Alkali neue Zelle	600 6600	2,00 0,19	2,04 22,5

legung einer besonderen Hilfsspannung nicht erforderlich ist, da ein hoher Prozentsatz aller lichtelektrisch ausgelösten Elektronen durch eine derartige Zwischenschicht ohne Hilfspotential gelangt. Wegen des vergleichsweise niederen Grenzflächenpotentials Metall-Halbleiter kommt

gleiches Stelle eine sehr ausgeprägte ultrarote Eigenfrequenz.

Die Anwendbarkeit der Zelle entspricht einmal der einer gewöhnlichen Photozelle, kann also als Lichtrelais, für die Fernübertragung von Bildern, Tonfilm, Lichttelephonie usw. ange-

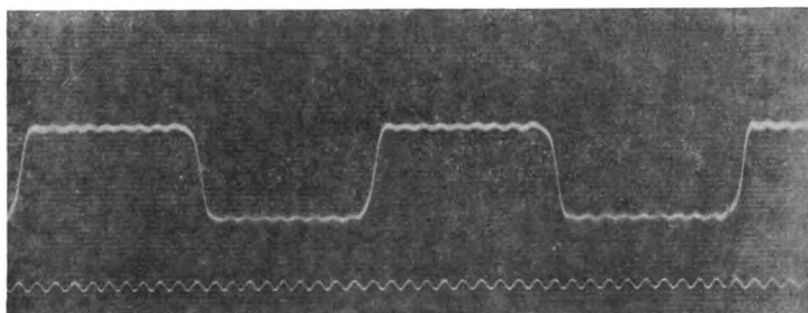


Fig. 2. Oszillogramm des Photostromes bei intermittierender Beleuchtung der Zelle.

ein Photostrom bereits bei erheblich kleineren Energiequanten als bei gewöhnlichen Photozellen mit der Grenzfläche Metall-Vakuum zustande, so daß die Zelle bereits im ultraroten Spektralgebiet wirksam wird. Durch Anwendung geeigneter Halbleiter für die Zwischenschicht läßt sich

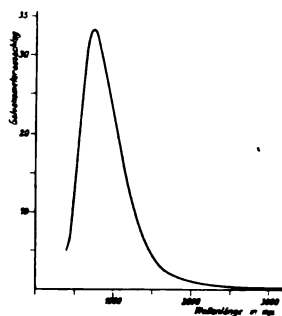


Fig. 3. Spektrale Empfindlichkeit bezogen auf ein energiegeliches Spektrum.

eine selektive Wirksamkeit für besondere Spektralbereiche erreichen, die möglicherweise auf einer Resonanzwirkung zwischen Photoelektronen bestimmter Geschwindigkeit und Atomschwingungen des Halbleitermoleküls beruht. So zeigt eine Zelle, die aus Kupferelektroden und einer Kupferoxydulzwischenschicht besteht, eine selektive Empfindlichkeit bei einer Wellenlänge von ca. $0,8 \text{ m} \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, wie in Fig. 3 wiedergegeben. Kupfer zeigt in seinen Verbindungen an der

wandt werden. Durch ihre Ultrarot-Empfindlichkeit, durch ihre konstante Wirkungsweise ohne Ermüdungserscheinungen und den Überfluß einer Hilfsspannung unterscheidet sie sich jedoch vorteilhaft von den bekannten Photozellen. Wegen der völligen Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom kann die Zelle weiterhin für die Messung von Strahlung, z. B. als Photometer und Strahlungs-pyrometer, angewandt werden.

Die Grenzwellenlänge der neuen Photozelle liegt bei ca. $6,6 \mu$, ist also stark nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Aus der Grenzwellenlänge läßt sich unter Anwendung der Einsteinschen Quantenbeziehung $N = \frac{Q}{h \nu_0}$ die Quantenausbeute errechnen und mit der Quantenausbeute der bekannten Alkalizelle vergleichen (Tabelle).

Hieraus ergibt sich eine Steigerung des Wirkungsgrades um rund eine Zehnerpotenz. Da durch Anwendung geeigneter unipolarer Schichten eine weitere Steigerung zu erwarten ist, kommen wir hierbei zu Wirkungsgraden, bei denen eine direkte nutzbare Umwandlung von Licht in elektrische Energie möglich scheinen könnte.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

(Eingegangen 31. Dezember 1929.)

Über die Anregungsfunktion des Quecksilber-Stoßleuchtens.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Karl Siebertz.

Im hiesigen Institut sind Versuche im Gang, das Elektronenstoßleuchten des Quecksilbers mit photographischer Methode zu untersuchen. Und zwar interessiert uns besonders der Gang der „Anregungsfunktion“ (Seeliger, Hanle) in der Nähe der Anregungsspannung. Ich habe deshalb in möglichst kleinen Schritten von der eben anregenden Spannung an beobachtet.

Die Apparatur entspricht der üblichen Anordnung: die Elektronen werden von einer Äqui-

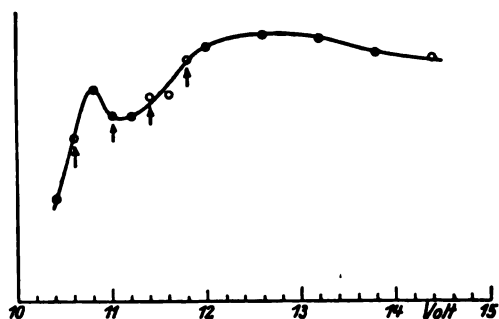


Fig. 1.

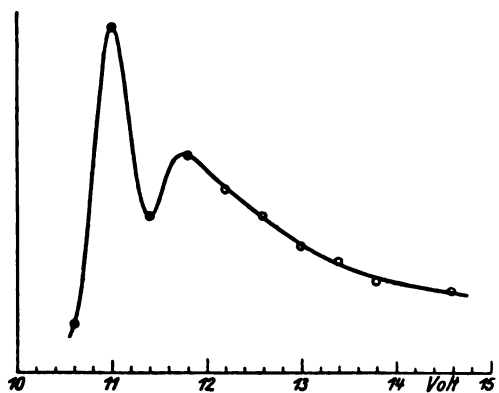


Fig. 2.

potentialkathode emittiert, durch ein Netz auf gewünschte Geschwindigkeit beschleunigt, treten durch dieses in einen feldfreien Raum und kommen dort zum Stoß mit Quecksilberatomen. Bei konstantem Elektronenstrom und konstanter Dampfdichte wird die Spannung in Schritten von 0,2 Volt variiert¹⁾ und das Leuchten im Spektrographen aufgenommen.

1) Daß man die Schritte tatsächlich so eng wählen muß, zeigte sich in einer Reihe, die mit Schritten von 0,4 Volt aufgenommen wurde. Dabei kamen von der Linie $\lambda = 4078 \text{ \AA}$ nur die Punkte zur Beobachtung, die den in Fig. 1 mit Pfeilen bezeichneten entsprechen — das erste Maximum und Minimum entgehen völlig.

Dabei zeigte sich schon in den ersten Versuchsreihen ein überraschendes Ergebnis: die Kurve, die die Intensitäten in Abhängigkeit von der Spannung darstellt, zeigt bei einzelnen Linien zwei Maxima. In Fig. 1 bis 3 ist ihr Verlauf für die Linien $\lambda = 4078$ und $\lambda = 4358$ wiedergegeben. 4047 und 5461 zeigen den gleichen Verlauf wie 4358. Die Platten wurden mit dem neuen Registrierphotometer des Institutes ausgewertet, dessen Ausschläge über einen Hartmannschen Schwärzungskeil auf Intensitäten bezogen wurden. Der Ordinatenmaßstab ist will-

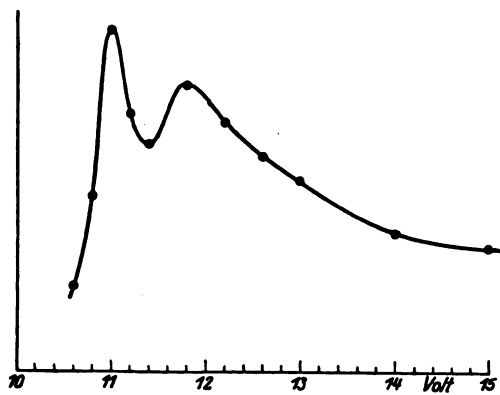


Fig. 3.

kürlich, wesentlich nur der qualitative Gang und die relative Höhe der beiden Maxima. Die Volt-skala ist unkorrigiert; um die wahren Spannungen zu erhalten, müßte man die angegebenen Werte um ein Kontaktpotential von etwa 1,3 Volt vermindern. Das zweite Maximum erwies sich als stärker dampfdruckabhängig als das erste. Wir glauben deshalb, daß hier Rekombinationsleuchten beteiligt ist.

Es bestand die Möglichkeit, daß die Polarisation des Stoßleuchtens, analysiert durch den Prismenspektrographen, den Effekt erzeugt. Ich habe deshalb hinter der Kollektorlinse des Spektrographen eine Wollastonplatte montiert, so daß von jeder Linie zwei senkrecht zueinander polarisierte Bilder übereinander standen. Doch zeigte sich der Effekt in beiden Komponenten qualitativ gleich; die Polarisation kann höchstens den quantitativen Verlauf modifizieren.

München, Phys. Institut der Universität.
8. Januar 1930.

(Eingegangen 9. Januar 1929.)

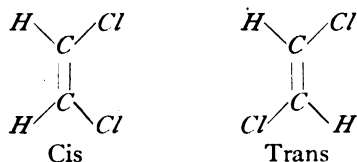
Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen.

Von P. Debye.

(Nach Versuchen mit L. Bewilogua
und F. Ehrhardt.)

(Vorläufige Mitteilung.)

Es wurde vor einiger Zeit darüber berichtet, daß man in der Streustrahlung von Dämpfen die Interferenzen erkennen kann, welche durch das Zusammenwirken einiger weniger Atome im Einzelmolekül zustandekommen. (Phys. Zeitschr., **30**, 84 — 87, 1929; **30**, 524 — 525, 1929 [Zürcher Vorträge]; Berichte der math.-phys. Klasse der Sächs. Akademie Leipzig, **81**, 29 — 37, 1929). Im Falle des CCl_4 wurden inzwischen bei Verwendung von Kupferstrahlung die drei ersten Interferenzmaxima beobachtet und photometriert. Bei Benutzung von Molybdänstrahlung war auch noch das Maximum vierter Ordnung angedeutet. Selbst nur zwei Atome im Molekül geben noch gut erkennbare Interferenzen, wenn genügend monochromatische Röntgenstrahlung verwendet wird und die Atome selber schwer genug sind im Vergleich zum Molekülrest. Diese Tatsachen ergeben die Möglichkeit interferometrischer Abstandsmessungen im Molekül. Sie wurden jetzt benutzt, um zwei interessante Isomeriefälle zu untersuchen. 1. Die beiden Dichloräthylene

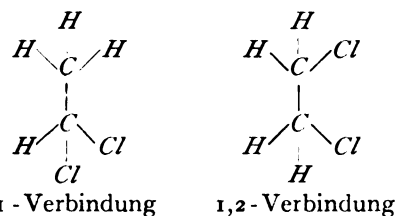


können erhalten werden als Flüssigkeiten, die bei 60° , resp. 48° sieden. Der Bau der Moleküle wird nach der chemischen Erfahrung im Sinne von I. Wislicenus (wegen der Aufhebung der sogenannten freien Drehbarkeit durch die Doppelbindung) durch die obigen Formeln veranschaulicht. Daß diesen Formeln tatsächlich eine innere geometrische Bedeutung zukommt,

wurde schon durch die von J. Errera ausgeführten Polaritätsmessungen nachgewiesen. (Nur die Cis-Verbindung hat ein elektrisches Moment). Es sollte offenbar überdies die Cis-Verbindung einen kleineren Abstand a von Cl zu Cl haben, als die Trans-Verbindung. Zerstreuungsaufnahmen an den Dämpfen der beiden Substanzen ergaben die erwarteten Interferenzen. Die Aufnahmen sehen wesentlich verschieden aus. Aus den Winkeln, unter denen die ersten Interferenzmaxima auftreten, folgen die Abstände

$$a_{\text{cis}} = 3,6 \text{ \AA}; a_{\text{trans}} = 4,1 \text{ \AA}.$$

Es ist also in der Tat in der Trans-Verbindung der Abstand größer. 2) Die beiden Dichloräthane (Äthylidenchlorid und Äthylenchlorid)



sollten im Sinne der chemischen Formeln ebenfalls verschiedene Abstände a der Cl -Atome ergeben. Auch hier wurden Interferenzmaxima gefunden, und es ergibt sich im Sinne der Erwartung

$$a_{1,1} = 3,4 \text{ \AA}; a_{1,2} = 4,4 \text{ \AA}.$$

Dabei ist das Interferenzbild der 1,2-Verbindung sehr wahrscheinlich nicht verträglich mit einer ungehinderten Drehfähigkeit der Molekülbestandteile um die $\text{C}-\text{C}$ -Bindung, sondern legt die Existenz einer Gleichgewichtslage nahe, die der Trans-Stellung bei der oben behandelten Doppelbindung ähnlich ist.

Die Besprechung dieser Resultate bildete einen Teil eines Referates auf der Gauvereinsitzung der Phys.-Ges. in Breslau am 11. und 12. Januar 1930. Leipzig, den 22. Januar 1930.

(Eingegangen 22. Januar 1930.)

BESPRECHUNGEN.

K. E. Müller-Lübeck, Der Quecksilberdampf-Gleichrichter. Zweiter Band: Konstruktive Grundlagen. Gr. 8°. VI u. 350 S. Mit 340 Textfiguren und 4 Tafeln. Berlin, Julius Springer. 1929. Geb. RM 42.—.

Im vorliegenden Band wird die im 1. Band begonnene Berechnung der durch Transformator, Gleichrichter und Gleichstromverbraucher gebildeten Stromkreise fortgesetzt und auf die Behandlung spezieller Probleme der Spannungscharakteristik, der Transformatorausnutzung, der Welligkeit u. a. m. ausgedehnt. Es ist hierbei auf die exakte mathematische Behandlung besonderer Wert gelegt, die dementsprechend einen verhältnismäßig großen Raum einnimmt. Dagegen sind die Konstruktionsgrundlagen, die das eigentliche Thema bilden, auf nur etwa 50 Seiten zusammengestellt, während das letzte Drittel des Buches der Ausführung von Gleichrichteranlagen mit besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Betriebsverhältnisse gewidmet ist.

zieller Probleme der Spannungscharakteristik, der Transformatorausnutzung, der Welligkeit u. a. m. ausgedehnt. Es ist hierbei auf die exakte mathematische Behandlung besonderer Wert gelegt, die dementsprechend einen verhältnismäßig großen Raum einnimmt. Dagegen sind die Konstruktionsgrundlagen, die das eigentliche Thema bilden, auf nur etwa 50 Seiten zusammengestellt, während das letzte Drittel des Buches der Ausführung von Gleichrichteranlagen mit besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Betriebsverhältnisse gewidmet ist.

Es ist ganz natürlich, daß in dieser ersten buchmäßigen Gesamtdarstellung alles dessen, was zu einer Quecksilberdampfgleichrichteranlage gehört, noch Irrtümer enthalten sind und eine gewisse Unausgeglichenheit in der Bearbeitung des Stoffes hervortritt. So wird z. B. S. 102 als Ergebnis einer Rechnung angegeben, daß die störende 3. Harmonische des welligen Gleichstromes einer sechsphasigen Anlage nicht verschwindet, wenn man bei sonst gleichen Verhältnissen zum zwölfphasigen Betrieb übergeht. Dieses Ergebnis ist ganz unverständlich, denn ein Wellenzug von 600 Hz mit unter sich kongruenten Amplituden kann nicht von einem Wellenzug von 900 Hz begleitet sein. Hier wie allgemein in den ersten Abschnitten des Buches wäre eine Bestätigung der Rechnungen durch experimentelles Material, wie Oszillogramme und dergleichen sehr vorteilhaft gewesen. Der 6. Abschnitt über das Gleichrichtergerätf selbst hätte im Hinblick darauf, daß dieses der wichtigste Teil der Anlage ist, einen Band für sich allein füllen können. Insbesondere ist der Abschnitt über die physikalischen Konstruktionsbedingungen S. 172 unvollkommen, auch macht sich hier die räumliche Trennung der Darstellung von der Beschreibung der physikalischen Lichtbogenvorgänge im 1. Band nachteilig fühlbar. Die Erklärungen der Rückzündungsursachen erscheinen zum Teil etwas mysteriös und ohne eigentlichen inneren Zusammenhang aneinandergereiht. Hier ist den Forschungsergebnissen der letzten Jahre nicht genügend Rechnung getragen worden. Es folgen weiterhin eine Reihe von Konstruktionsbeispielen, jedoch sucht man vergeblich nach quantitativen Konstruktionsgrundlagen, die den Bau eines Gleichrichtergerätfes ermöglichen. Die Bemessung der einzelnen Teile hinsichtlich ihrer Wärmeaufnahme und -abgabe ist bekanntlich im Elektromaschinenbau von besonderer Wichtigkeit. Daher wären hier rechnerische Untersuchungen in derselben Ausführlichkeit wie in den vorhergehenden Abschnitten am Platze gewesen.

Abgesehen von dieser Unausgeglichenheit ist es dem Verfasser zweifellos gelungen, einen guten Gesamtüberblick über den heutigen Stand der Durchbildung aller Teile einer Gleichrichteranlage zu geben und die Elektrodynamik des Gleichrichterkreises in besonderen Grenzfällen auch rechnerisch zu erfassen. v. Issendorff.

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik. 11. Aufl.

Erster Band—Erster Teil. Mechanik punktförmiger Massen und starrer Körper. Unter Mitwirkung von G. Berndt, H. Diesselhorst, W. Hort, E. Madelung, G. Mie, M. Schuler, W. Thomas†, herausgegeben von E. Waetzmänn. XVI u. 860 S. Mit 673 Fig. im Text.

Erster Band—Zweiter Teil. Elastizität und Mechanik der Flüssigkeiten und Gase. Unter Mitwirkung von P. P. Ewald, Th. Pöschl, L. Prandtl, H. Senftleben herausgegeben von E. Waetzmänn. VIII u. 398 S. Mit 398 Fig. im Text und auf 2 Tafeln. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. 1929. Beide Teile (nur zusammen käuflich) geh. RM 75.—, geb. RM 82.—.

Als Sonderdruck aus I, 2:

Theodor Pöschl; Mechanik der nichtstarren Körper II u. 60 S. Mit 61 Fig. im Text und auf 2 Tafeln. Geh. M. 3.20.

Wie von so manchem Lehr- und Handbuch der Physik, so gilt auch von dem vorliegenden Band des Müller-Pouillet, daß nur noch der Name geblieben ist. Gleichzeitig ist die erheblich gesteigerte Zahl der Mitarbeiter ein Beweis dafür, daß der Umfang auch eines verhältnismäßig geringen Teilgebiets der Physik heute so groß geworden ist, daß nur der Spezialist es so kennen kann, wie es zum Abfassen des entsprechenden Teiles eines Handbuches oder größeren Lehrbuches nötig ist. Es mag dies sicher von verschiedenen Gesichtspunkten aus, so dem der Einheitlichkeit, nicht wünschenswert erscheinen, wir müssen uns aber damit abfinden. Zudem hat diese Art aber auch ihre entschiedenen Vorzüge, zumal wenn es, wie hier, gelingt, Spezialisten von überragender Bedeutung zu gewinnen. Die Folge ist die durchaus persönliche Note, die eine Anzahl der Sonder Teile erhielt und die auch für den Kenner eine höchst anregende Lektüre gewährleistet.

Der erste Teil enthält eine erkenntnistheoretische Einleitung in die Physik aus der Hand von G. Mie, die von den physikalischen Grundbegriffen bis zum Relativitätsprinzip und den neuesten Fragen der „Kausalität und Statistik“ führt.

Das Messen von Längen, Massen und Zeiten beschreibt G. Berndt, die Maßsysteme und die „Dimensionen“ behandelt H. Diesselhorst.

An der Spitze der eigentlichen Mechanik stehen die „Newton'schen Axiome“, anschaulich dargestellt von E. Madelung und W. Thomas†.

Den Hauptteil des Bandes bildet die Mechanik der Massenpunkte von H. Diesselhorst, aus der die Schwingungslehre als besonders gelungen hervorgehoben sei.

Die Mechanik der starren Körper hat W. Hort übernommen, in der die bisher in den Lehrbüchern der Physik stets vernachlässigte graphische Statik erfreulicherweise auch einmal zu Wort gekommen ist.

Eine äußerst anziehende und erschöpfende Darstellung hat die „Kreiseltheorie“ durch M. Schuler erfahren. Sie erscheint dazu berufen, dieses schwierige Gebiet den Studierenden bis in die modernsten Formen seiner Anwendungen hinein wirklich zugänglich zu machen.

Der zweite Teil enthält Elastizität und Hydrodynamik.

Da die physikalische Elastizitätslehre heute hauptsächlich von den wissenschaftlichen Ingenieuren behandelt wird, erscheint es durchaus glücklich, daß sie hier einem Vertreter dieser Wissenschaft an einer technischen Hochschule übertragen wurde. Th. Pöschl hat diesen Teil, wie auch die Fragen der Reibung fester Körper, knapp und doch anschaulich bearbeitet.

Heraus aus der Kontinuumsphysik führt Ewalds Artikel „Aufbau des festen Körpers in atomistischer Betrachtung“, der eine sehr willkommene Einführung in dieses moderne Gebiet der Mechanik vermittelt.

Ein Gebiet der Physik, das bisher in den Lehrbüchern der Physik meist recht stiefmütterlich behandelt wurde, ist die Hydro- und Aerodynamik. Dies geht im Zeitalter des Flugzeugs nicht mehr an, und so ist es eine besondere Zierde des vorliegenden Bandes, daß ein Meister wie Prandtl die Mechanik der flüssigen und gasförmigen Körper hier geschrieben hat. Er läßt den Leser von den außerordentlich klar gelegten Grundbegriffen bis zu den neuesten For-

sungen vordringen, wobei die Anschauung durch schöne Strömungsaufnahmen unterstützt wird.

Ergänzt wird dieser umfangreiche Abschnitt noch durch zwei Beiträge von Senftleben über Bestimmung des spezifischen Gewichts und Luftpumpen, sowie Manometer und Barometer.

Die Ausstattung des Bandes entspricht den Traditionen des Verlags.

Wie aus dem Kopf des Referats zu ersehen, ist der Abschnitt Pöschl über die Mechanik der nichtstarrten Körper auch als Sonderdruck zu beziehen. Vielfach begrüßt würde es sicher auch, wenn sich der Verlag noch für die Beiträge Schuler und Prandtl hierzu entschließen könnte.

L. Schiller.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Systemnummer 31: Radium und Isotope. Gr.-8°. XXI u. 80 S. Mit 4 Fig. 8. Aufl. Berlin, Verlag Chemie G. m. b. H. 1928. RM 15.—.

Der Band ist in der bekannten Weise des Gmelinschen Handbuchs abgefaßt, bildet also eine auf 80 Seiten erschöpfende und in jeder Richtung vollkommen informierende Monographie dieses interessanten Elementes. Seine vier Isotopen Ra , $MsTh_1$, ThX und AcX sind jeweils als besondere Elemente nacheinander behandelt, die gemeinsamen Abschnitte über Isotopie, Ordnungszahl, Kernstruktur, Elektronenanzahl sind jedoch vorweggenommen, eine Anordnung, die eine sehr übersichtliche Darstellung ermöglicht. Entgegen dem sonstigen Gebrauch werden für die Radiumelemente auch interessante Angaben über die Preisbewegung und Weltproduktion gebracht.

G.-M. Schwab.

A. Harnack, Angewandte Differential- und Integralrechnung. (Studienbücher der Mathematik, der Naturwissenschaften und der Technik, I. Bd.) Gr.-8°. X und 265 S. Mit 76 Fig. im Text. Berlin, O. Salle. 1928. Geb. RM 10.—.

Die vorliegende Einleitung in die Infinitesimalrechnung ist in erster Linie für den angehenden Techniker und Naturwissenschaftler bestimmt: Sie entwickelt die Fragestellungen und Methoden an zahlreichen für die Anwendung bedeutsamen Beispielen unter bewußtem Verzicht auf möglichste Strenge. Das Buch scheint dem Referenten für den von den Anwendungen herkommenden Anfänger als erste Einführung durchaus geeignet. Bei einer Neuauflage wäre, dem Zwecke des Buches entsprechend, vielleicht die Aufnahme von mehr oder minder ausführlichen Hinweisen auf den Rechenschieber, Logarithmenpapiere, Funktionsskalen usw. in Erwägung zu ziehen.

Haupt.

J. Plassmann, Himmelsalmanach für das Jahr 1930. Mit einer Sonnenfinsternis-Karte sowie Figurentafeln für die Monde der Planeten. 8°. 66 S. Berlin und Bonn, Ferd. Dümmler. 1930. RM 3.50.

Der recht reichhaltig ausgestattete Almanach ist für Liebhaberastronomen und Schulen bestimmt.

A. Kopff.

J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse. Zweiter Teil: Die Praxis der Maßanalyse. 8°. VIII u. 512 S. mit 18 Abb. Julius Springer. Berlin 1928. RM 20.40, geb. RM 21.60.

Behandelt der erste Band des Werkes (vgl. Phys. Zeitschr. 29, 996, 1928) die physikalisch-chemische Theorie der maßanalytischen Verfahren, so enthält der vorliegende zweite Band eine kritische Zusammenstellung der praktischen Bestimmungsverfahren. Diese Auswahl, die etwa die Mitte hält zwischen einem Handbuch und den meist allzu mageren Laboratoriumsanweisungen, ist um so wertvoller, als sie zum allergrößten Teil auf persönlicher Erfahrung eines hervorragenden Spezialisten beruht. Auch der Physiker wird hier für alle in seiner Arbeit anfallenden analytischen Aufgaben zuverlässige Verfahren klar und vollständig beschrieben finden. G.-M. Schwab.

G. Hoheisel, Partielle Differentialgleichungen. (Sammlung Göschen No. 1003.) Kl.-8°. 159 S. Berlin und Leipzig, W. de Gruyter und Co. 1928. Geb. RM 1.80.

Das vorliegende Buch bringt die, wenn man so sagen darf, formalen Integrationsmethoden für partielle Differentialgleichungen erster und höherer Ordnung; es werden also z. B. Randwertaufgaben nicht behandelt. Inhaltsangabe: 1. Kap. Die Differentialgleichungen erster Ordnung mit zwei unabhängigen Veränderlichen. — 2. Kap. Aufbau des allgemeinen Integrals. — 3. Kap. Berührungstransformationen und Integrationsproblem. — 4. Kap. Die Differentialgleichung erster Ordnung mit n Veränderlichen. — 5. Kap. Systeme mit einer und mehr unbekannten Funktionen. — 6. Kap. Die Differentialgleichung zweiter Ordnung mit zwei unabhängigen Veränderlichen.

Die Darstellung ist exakt und klar. Dem für dieses Gebiet interessierten Physiker ist das schöne Büchlein besonders zu empfehlen. Haupt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Dresden Dr. Max Boetius für organische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent für Chemie an der Berliner Landwirtschaftlichen Hochschule und Abteilungsvorsteher bei der I. G. Farbenindustrie Dr. Curt Rähm zum a. o. Professor ebenda, der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Karl Friedrich Bonhoeffer zum ord. Professor für Physikalische Chemie an die Universität Frankfurt a. M., der ord. Professor der Chemie an der Universität Greifswald Dr. Burkhard Helferich in gleicher Eigenschaft an die Universität Leipzig.

Gestorben: Der ord. Honorarprofessor der Chemie an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Ludwig Claisen in Godesberg, der Inhaber einer Optisch-Astronomischen Werkstätte in München Professor Dr. Rudolf Steinheil, Camille-Edmond-Auguste Rateau Mitglied der Abteilung Anwendungen der Industriewissenschaft der Académie des sciences in Paris.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.30 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis £ 4.30 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 13.20, im Ausland £ 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 4

Ausgegeben am 15. Februar 1930

Nr. 800. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Hönl und C. Eckart, Grundzüge und Ergebnisse der Wellenmechanik.
(Schluß.) S. 145—165.

Originalmitteilungen:

B. N. Finkelstein, Zwei Bemerkungen zur Theorie der Zähigkeit von
Lösungen starker Elektrolyte. S. 165—167.

F. Regler, Über die elektrischen Eigenschaften des Bleiglanzkristalles.
S. 168—172.

A. Smits, Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs. II. S. 172—177.

A. Smits, Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs. III. S. 178—180.

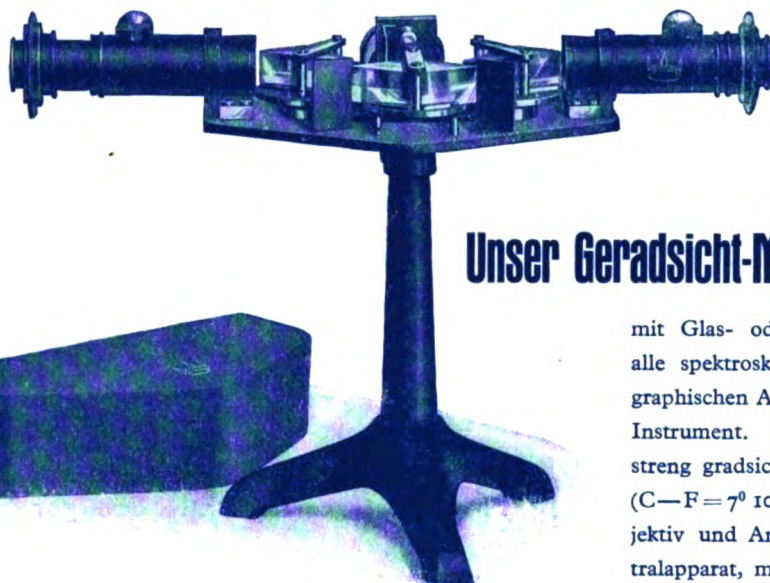
R. S. Bedi, Widerstandsveränderungen bei längsgespanntem Nickeldraht.
S. 180—182.

L. Piatti, Vorrichtung zum Schutze der Quecksilber-Dampflampen mit
Wasserstromkühlung. S. 182—184.

Personalien. S. 184.

Gesuche. S. 184.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG



Unser Geradsicht-Monochromator

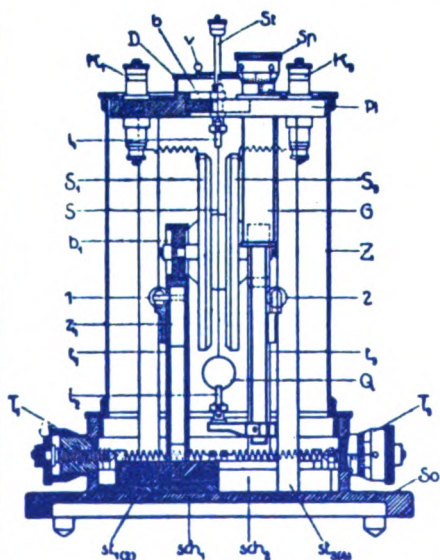
mit Glas- oder Quarzoptik ist für alle spektroskopischen und spektragraphischen Arbeiten das geeignetste Instrument. Besonders lichtstarke, streng gradsichtig, große Dispersion, ($C-F=7^{\circ} 10'$). Mit Projektionsobjektiv und Ansatzfernrohr als Spektralapparat, mit Kamera als Spektrograph zu verwenden. Diese umfassenden Verwendungsmöglichkeiten geben dem Gerät mit Recht den Namen:

Ein Universal-Instrument

Druckschrift Phyto 7731 kostenlos

**ASKANIA-WERKE &
BAMBERGWERK
BERLIN FRIEDENAU
KAISERALLEE 87/88**

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn MÜNCHEN



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 4

15. Februar 1930
Redaktionsschluß für Nr. 6 am 1. März 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Hönl u. C. Eckart, Grundzüge und Ergebnisse der Wellenmechanik. (Schluß.) S. 145.

Originalmitteilungen:

B. N. Finkelstein, Zwei Bemerkungen zur Theorie der Zähigkeit von Lösungen starker Elektrolyte. S. 165.

F. Regler, Über die elektrischen Eigenschaften des Bleiglanzkristalles. S. 168.

A. Smits, Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs II. S. 172.

A. Smits, Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs III. S. 178.

R. S. Bedi, Widerstandsveränderungen bei längsgespanntem Nickeldraht. S. 180.

L. Piatti, Vorrichtung zum Schutzedes Quecksilber-Dampflampen mit Wasserstromkühlung. S. 182.

Personalien. S. 184.

Gesuche. S. 184.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Grundzüge und Ergebnisse der Wellenmechanik.

Von H. Hönl und C. Eckart.
(Schluß.)

V. Abschnitt.

Statistische Deutung der Wellen.

§ 1. Kritik der Schrödingerschen Deutung. Vorbereitendes zur statistischen Deutung der Wellen („Wellenpakete“).

Wenn somit das Schrödingersche Bild des Strahlungsmechanismus den Forderungen der Bestimmtheit und Eindeutigkeit in einfacher und durchsichtiger Weise entspricht, so liegen doch Schwierigkeiten in dem Bilde selbst verborgen. Einmal widerspricht die Auflösung eines individuellen Elektrons in eine fluktuierende Ladungswolke allen bisherigen Vorstellungen der Elektronentheorie, welche die Elektronen als unauflösbare Individuen betrachtet. Die andere Schwierigkeit, daß nach Schrödinger die Intensität einer Spektrallinie, von der gleichzeitigen Anregung von Anfangs- und Endzustand abhängig wäre, haben wir bereits erwähnt (Abschn. IV, § 1). Letzteres widerspricht aber auch den Elektronenstoßversuchen von I. Franck und P. Hertz, welche uns bis zur Evidenz zeigen, daß sich ein einzelnes Atom immer nur in einem bestimmten Quantenzustand befindet. Es scheint jedenfalls schwierig, die für die Quantentheorie so grundlegende Tatsache der stationären Zustände mit den Schrö-

dingerschen Vorstellungen zu vereinigen. Schließlich bietet der Umstand, daß die „Dichtefunktion“ $\varrho = \psi \bar{\psi}$ für ein System von N gleichen Teilchen im $3N$ -dimensionalen Konfigurationsraum und nicht im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume definiert ist, der elektro-dynamischen Auffassung der Wellenfunktion ψ unüberwindliche Schwierigkeiten.

Allerdings würde sich der Gegensatz von Korpuskeln und Wellen, wie er in der bisherigen korpuskularen Auffassung der Materie, insbesondere des Elektrons, einerseits, in der Schrödingerschen Ladungswolke andererseits für uns zutage tritt, erheblich mildern lassen, wenn es gelänge, die Korpuskeln selbst aus dem Wellenfelde aufzubauen. Welche eigentümlichen Schwierigkeiten indessen einem solchen Versuche entgegenstehen, können wir bereits an dem einfachen Beispiel der kräftefreien eindimensionalen Bewegung eines Teilchens deutlich machen³⁹⁾.

Die Wellengleichung lautet für diesen Fall:

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (1)$$

und ihre allgemeinste Lösung ist

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \left(px - \frac{p^2}{2m} t \right)} \varphi(p) dp. \quad (2)$$

Sie entspricht nach I, Gln. (4) und (7a, b, c) der Superposition von de Broglie-Wellen mit kontinuierlich veränderlicher Wellenlänge und Fre-

quenz; dabei ist die Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p}$, die Frequenz $\nu = \frac{p^2}{2mh} = \frac{E}{h}$; $\varphi(p)$ ist eine willkürliche Amplitude und $|\varphi(p)|^2$ die Intensitätsverteilung im „Spektrum“. Wenn wir $\varphi(x, 0)$, die „Anfangswerte“ der Funktion $\varphi(x, t)$ zur Zeit $t = 0$, als bekannt ansehen, so ist damit nach dem Fourierschen Integraltheorem auch $\varphi(p)$ bestimmt:

$$\varphi(p) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2\pi i}{h} px} \varphi(x, 0) dx. \quad (3)$$

Indem wir nunmehr versuchen, eine solche Lösung der Wellengleichung zu konstruieren, welche dem korpuskularen Bilde eines Elektrons möglichst weitgehend entspricht — ein sogenanntes „Wellenpaket“ — wollen wir annehmen, daß die Dichteverteilung ϱ der Ladung zur Zeit $t = 0$ nur in der unmittelbaren Nähe der

$$\varphi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{1 + \frac{h^2 t^2}{2\pi i m a^2}}} e^{-\frac{(x - \frac{p_0}{m} t)^2}{2(a^2 - \frac{h^2 t^2}{2\pi i m})} + \frac{2\pi i}{h} (x - \frac{p_0}{m} t)}$$

wobei

$$A'^2 = \frac{A^2}{\sqrt{1 + \frac{h^2 t^2}{4\pi^2 m^2 a^4}}}, \quad (9)$$

$$a'^2 = a^2 \left(1 + \frac{h^2 t^2}{4\pi^2 m^2 a^4} \right).$$

Die vorstehenden Formeln (8) und (9) lehren nun folgendes: Die Verteilung $\varrho(x, t)$ ist auch zu einer beliebigen Zeit $t (> 0)$ eine Gaußsche, wobei ihr Mittelpunkt mit der konstanten Geschwindigkeit $v = \frac{p_0}{m}$ fortschreitet, wie es der Trägheitsbewegung einer Korpuskel vom Impuls p_0 entspricht. Die Breite des Wellenpaketes aber, welche von der Größenordnung a' ist, ist nicht konstant, sondern vergrößert sich mit der Zeit, ersichtlich um so rascher, je kleiner die Masse m und die ursprünglich vorhandene Breite a sind, während die maximale Verteilungsdichte A'^2 im Laufe der Zeit entsprechend immer mehr abnimmt. Diesem Schicksal des Zerfließens ist jede ursprünglich auf ein kleines Raumgebiet konzentrierte Ladungsverteilung ausgesetzt*).

*) Mit Ausnahme von speziellen Wellenpaketen, welche sich aus den Eigenlösungen des harmonischen Oszillators aufbauen lassen. Vgl. E. Schrödinger, Naturwiss. 14, 664, 1926. Andere Beispiele von Wellenpaketen in speziellen Kraftfeldern behandeln E. C. Kennard sowie C. G. Darwin, vgl. Lit.⁴⁰⁾.

Stelle $x = 0$ erhebliche Werte besitzt, weiter entfernt von $x = 0$ aber nur unmerklich von 0 verschieden ist, etwa nach Art der Gaußschen Fehlerverteilung:

$$\varrho(x, 0) = |\varphi(x, 0)|^2 = A^2 e^{-\frac{x^2}{a^2}}. \quad (4)$$

Die Ladungsdichte würde dann bei $x = a$ schon auf $1/e$ ihres Wertes in $x = 0$ herabgesunken sein. Für $\varphi(x, 0)$ selbst folgt hieraus:

$$\varphi(x, 0) = A \cdot e^{-\frac{x^2}{2a^2} + \frac{2\pi i}{h} \Theta}, \quad (5)$$

wobei Θ eine willkürliche, reelle Funktion von x bedeutet. Wir erhalten eine physikalisch einfach deutbare, genügend allgemeine Lösung von (1), wenn wir speziell setzen: $\Theta = p_0 x$. Dann erhält man nach Ausführung der Integration (3)*):

$$\varphi(p) = a A \sqrt{\frac{2\pi}{h}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{2\pi a}{h} \right)^2 (p - p_0)^2} \quad (6)$$

und hieraus nach einigen Umformungen**):

$$\varphi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{1 + \frac{h^2 t^2}{2\pi i m a^2}}} e^{-\frac{(x - \frac{p_0}{m} t)^2}{2(a^2 - \frac{h^2 t^2}{2\pi i m})} + \frac{2\pi i}{h} (x - \frac{p_0}{m} t)}, \quad (7)$$

$$\varrho(x, t) = \varphi(x, t) \bar{\varphi}(x, t) = A'^2 e^{-\frac{(x - \frac{p_0}{m} t)^2}{a'^2}}, \quad (8)$$

Da aber andererseits die Existenz individueller Punktladungen zu den fundamentalen experimentellen Tatsachen gehört (Kathodenstrahlen), wird damit offenbar jeder Versuch, das Elektron selbst aus dem Wellenfelde zu konstruieren, hinfällig und wir sehen uns daher genötigt, uns nach anderen Deutungen der Wellenfunktion φ umzusehen.

§ 2. Die statistische Deutung von $\varphi \bar{\varphi}$.

Vom rein empirischen Standpunkt aus scheint es angezeigt, die Wellenfunktion φ in ganz anderem, nämlich statistischen Sinne zu interpretieren. Erinnern wir uns an den in der Einleitung erwähnten Versuch von Davisson und Germer über die bei Elektronenstrahlen auftretenden Interferenzen, die uns ja den sinnfälligsten empirischen Nachweis der de Broglieschen Wellen liefern, so ist zu bedenken, daß es

*) Nach der Formel

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2 x^2 + i\beta x} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a^2}} e^{-\frac{\beta^2}{4a^2}},$$

gültig für alle (auch komplexe) Werte von a und β , bei denen das Integral nicht divergiert.

**) Ebenfalls auf Grund der Formel der voranstehenden Anmerkung, jedoch mit p als Integrationsvariablen.

sich bei einem derartigen Experiment jedesmal um unzählige Einzelindividuen von Korpuskeln handelt. Was dabei auf der photographischen Platte als Schwärzung festgehalten wird, ist gewissermaßen die Verteilungsfunktion der Elektronen auf der Platte. Ganz die entsprechenden Verhältnisse finden wir in der Optik wieder, wenn wir die Interferenz- und Beugungserscheinungen vom Standpunkte der korpuskularen Lichtquanten interpretieren. Wir sehen daher, daß gerade diejenigen Experimente, welche den unmittelbarsten Aufschluß über die Wellennatur der Materie bzw. des Lichtes geben, vom Standpunkt der korpuskularen Auffassung notwendig zu einer statistischen Deutung der Wellen hindrängen; nur auf diesem Wege scheinen sich die Schwierigkeiten zu lösen, die in dem Dualismus von Welle und Korpuskel zum Ausdruck kommen. Wie in der Optik die Intensität des Strahlungsfeldes an einer bestimmten Raumstelle — oder in der Sprache der Lichtquanten: die Wahrscheinlichkeit, daß an der betreffenden Raumstelle Lichtquanten (vorgegebener Energie) anzutreffen sind — durch das Quadrat, genauer: durch die Norm einer Wellenfunktion ψ (d. i. die reelle Größe $\psi\bar{\psi}$), gegeben ist, so ist es auch für die Materiewellen eine naheliegende Annahme, als Verteilungsfunktion der Korpuskeln $\psi\bar{\psi}$ anzusehen. In der Tat hat sich dieser Ansatz durchgehend bewährt. Wir wollen hier, die bisherigen Betrachtungsweisen in gewisser Weise modifizierend und erweiternd, zunächst zeigen, daß sich aus dieser Annahme Folgerungen ziehen lassen, welche Sätzen der klassischen Maxwell-Boltzmannschen Statistik genau korrespondieren, und von hier aus einige grundlegende Experimente und Erfahrungstatsachen diskutieren. Weiterhin wird dann der Unterschied zwischen klassischer und Quantenstatistik deutlich hervortreten (§ 4).

Wir betrachten mit J. W. Gibbs⁴¹⁾ die Phasenverteilung $F(p, q; t)$ eines Systems von N gleichen Teilchen der Masse m in dem Phasenraum der $3N$ -Koordinaten und $3N$ -Impulse. $F(p, q; t) dp_1 \dots dp_{3N} \cdot dq_1 \dots dq_{3N}$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß wir zu einer gegebenen Zeit t das System in dem durch $dp_1, \dots, dq_{3N}$ bezeichneten infinitesimalen Bereich des $6N$ -dimensionalen Phasenraumes antreffen. Gelten nun die Bewegungsgleichungen

$$p_k = m \dot{q}_k, \dot{p}_k = - \frac{\partial V}{\partial q_k}(q_1, \dots, q_{3N}) \quad (1)$$

($k = 1, 2, \dots, 3N$)

so genügt F der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \sum_k \left\{ \frac{p_k}{m} \frac{\partial F}{\partial q_k} - \frac{\partial V}{\partial q_k} \frac{\partial F}{\partial p_k} \right\} = 0, \quad (2)$$

welche den „Satz von der Erhaltung der Phasendichte“ zum Ausdruck bringt. Wir wollen von der Verteilungsfunktion F voraussetzen, daß sie ebenso wie die bei partiellen Integrationen auftretenden Produkte derselben in Potenzen von p und q an den unendlich fernen Grenzen des Phasenraumes verschwindet.

Wir definieren nun den mittleren oder wahrscheinlichen Wert $\bar{q}_i$ einer Ortskoordinate q_i durch die Gleichungen

$$\bar{q}_i = \frac{\int \int q_i F(p, q; t) dp dq}{\int \int F(p, q; t) dp dq} = \frac{\int q_i f(q, t) dq}{\int f(q, t) dq}, \quad (3)$$

$dp = dp_1 \dots dp_{3N}, \quad dq = dq_1 \dots dq_{3N},$

wobei wir neben der „Phasenwahrscheinlichkeit“ $F(p, q; t)$ die „Konfigurationswahrscheinlichkeit“

$$f(q, t) = \int F(p, q; t) dp \quad (4)$$

eingeführt haben. Alle Integrale sind jeweils über den ganzen unendlichen Variablenbereich zu erstrecken. Dann ist:

$$\frac{d\bar{q}_i}{dt} = \frac{\int \int q_i \frac{\partial F}{\partial t} dp dq}{\int \int F dp dq} = - \frac{\int \int q_i \sum_k \left\{ \frac{p_k}{m} \frac{\partial F}{\partial q_k} - \frac{\partial V}{\partial q_k} \frac{\partial F}{\partial p_k} \right\} dp dq}{\int \int F dp dq}.$$

Das zweite Glied in der geschweiften Klammer verschwindet gemäß unserer Annahme über F bei der Integration über den Impulsraum (V hängt nur von den q ab). Das erste können wir weiter umformen:

$$\int q_i \sum_k p_k \frac{\partial F}{\partial q_k} dq = \int \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} (q_i p_k F) dq - \int p_i F dq.$$

Hier verschwindet nun wieder das erste Integral und wir erhalten:

$$m \frac{d\bar{q}_i}{dt} = \bar{p}_i = \int \int p_i F dp dq. \quad (5)$$

Ganz entsprechend finden wir

$$\frac{d\bar{p}_i}{dt} = \int \int p_i \frac{\partial F}{\partial t} dp dq = - \int \int \frac{\partial V}{\partial q_i} F dq dp = - \int \frac{\partial V}{\partial q_i} f(q, t) dq. \quad (6)$$

Wir zeigen nun mit P. Ehrenfest⁴²⁾, daß die letzte Formel (6) auch in der Quantenstatistik ihre Gültigkeit beibehält, wenn wir bei sonst gleichlautenden Definitionen von $\bar{q}_i$ und $\bar{p}_i$ (Gl. (3) und (5))

$$f(q, t) = \psi(q, t) \bar{\psi}(q, t) \quad (7)$$

setzen. Es wird dann

$$\begin{aligned}\bar{q}_i &= \int q_i \psi \bar{\psi} dq, \\ \bar{p}_i &= m \frac{d\bar{q}_i}{dt} = m \int q_i \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \bar{\psi} + \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \psi \right) dq \\ &= \frac{h}{4\pi i} \int q_i (-\bar{\psi} \Delta \psi + \psi \Delta \bar{\psi}) dq,\end{aligned}\quad (8)$$

$$\begin{aligned}\frac{d\bar{p}_i}{dt} &= \frac{h}{4\pi i} \int \left\{ \bar{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_i \partial t} + \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial q_i} - \psi \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial q_i \partial t} - \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial q_i} \right\} dq \\ &= \frac{h}{4\pi i} \int \left\{ \frac{h}{4\pi i m} \left(\frac{\partial \psi}{\partial q_i} \Delta \bar{\psi} - \bar{\psi} \Delta \frac{\partial \psi}{\partial q_i} \right) - \frac{2\pi i}{h} \frac{\partial V}{\partial q_i} \psi \bar{\psi} + \frac{h}{4\pi i m} \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial q_i} \Delta \psi - \psi \Delta \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial q_i} \right) - \frac{2\pi i}{h} \frac{\partial V}{\partial q_i} \psi \bar{\psi} \right\} dq.\end{aligned}$$

Bei Anwendung des Greenschen Satzes verschwinden die Integrale über die in runden Klammern stehenden Ausdrücke und man findet

$$\frac{d\bar{p}_i}{dt} = - \int \frac{\partial V}{\partial q_i} \psi \bar{\psi} dq, \quad (10)$$

was nach unserer Annahme über $\psi \bar{\psi}$, Gl. (7), mit (6) übereinstimmt. Wir wollen Gl. (10) den Ehrenfestschen Satz nennen.

Die sich somit ergebende Übereinstimmung der Formeln der klassischen Statistik einerseits und der Wellenmechanik andererseits bedeutet eine wesentliche Stütze für die Deutung von $\psi \bar{\psi}$ als Wahrscheinlichkeitsfunktion, Gl. (7). Sie legt es außerdem nahe, die Wellenmechanik als eine Erweiterung der gewöhnlichen statistischen Mechanik nach der Seite der mikromechanischen Vorgänge anzusehen. Worin sich klassische und Quantenstatistik wesentlich unterscheiden, wird sich in § 4 ergeben.

Der Ehrenfestsche Satz führt zu einem besonders überraschenden Resultat, wenn $\psi \bar{\psi}$ ein „Wellenpaket“ im Sinne von § 1 darstellt*). In diesem Falle kommt es in (10) nur auf den Wert von $\frac{dV}{dq_i}$ in demjenigen kleinen Gebiet $\bar{q}$ (charakterisiert durch die mittleren Koordinaten $\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_{3N}$) des Konfigurationsraumes an, an welcher $\psi \bar{\psi}$ einen merklich von Null verschiedenen Wert besitzt. Es gilt daher:

$$\bar{p}_i = m \frac{d\bar{q}_i}{dt}, \quad \frac{d\bar{p}_i}{dt} = - \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{\bar{q}}, \quad (11)$$

*) Die Anwendung des Begriffs „Wellenpaket“ bedeutet im Sinne der statistischen Hypothese, daß wir auf Grund unserer Erfahrungen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit angeben können, daß sich ein einzelnes Teilchen (Elektron) zu einer bestimmten Zeit in einem sehr kleinen Raumgebiet befindet. Es ist in methodischer Hinsicht wichtig zu bemerken, daß die Form des Wellenpaketes, die wir speziell voraussetzen, nicht von den Eigenschaften des Teilchens, sondern von den Experimenten abhängt, die dazu dienen, Ort (und Impuls) des Teilchens zu bestimmen (vgl. § 3).

letztere Umformung mit Rücksicht auf die Wellengleichung, und schließlich nach dem Greenschen Satz:

$$\bar{p}_i = \frac{h}{4\pi i} \int \left(\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial q_i} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial q_i} \right) dq \quad (9)$$

Weiterhin ergibt sich aus der Wellengleichung:

was besagt, daß sich ein Wellenpaket, solange es klein bleibt, gemäß den klassischen (Newtonschen) Bewegungsgleichungen bewegt. Solange also letztere Voraussetzung zutrifft, besteht keine Möglichkeit, zwischen klassischer und Quantenmechanik zu unterscheiden. Wir wollen unter diesem Gesichtspunkt zunächst zwei einfache, aber grundlegende Experimente diskutieren:

a) Denken wir uns Kathodenstrahlen durch einen Spalt austreten, so können wir mit Hilfe eines in veränderlicher Entfernung vom Spalt anzubringenden Fluoreszenzschirmes den Gang der Kathodenstrahlen hinter dem Schirm — etwa unter dem Einfluß elektrischer und magnetischer Felder — untersuchen. Will man ein solches Kathodenstrahlexperiment nach den Methoden der Wellenmechanik theoretisch behandeln, so hat man eine bündelartige Lösung der Wellengleichung zu konstruieren, welche den durch den Spalt gegebenen Randbedingungen genügt. Man kann nun ein solches Bündel mit genügender Annäherung auch als Überlagerung von einzelnen Wellenpaketen nach Art der Gl. (4), § 1 auffassen und dann die oben erhaltenen Ergebnisse anwenden. Die Breite a des Spaltes, welche die Dimensionen der Wellenpakete bestimmt, sei etwa 0,1 cm. Da wir innerhalb eines so kleinen Bereiches die elektrischen oder magnetischen Kräfte als konstant ansehen dürfen, werden also die klassischen Gleichungen (11) anwendbar sein, solange sich das Paket nicht über einen größeren Bereich ausdehnt. Nach Gl. (9), § 1 ist die Zeit T , während welcher sich die Breite des Bündels verdoppelt haben wird, zu $T = 2\pi m a^2 / h$ abzuschätzen. Mit $a = 0,1$ cm, $m = 9,08 \cdot 10^{-28}$ g (Masse des Elektrons) und dem Werte von $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ erg/sec ergibt sich hieraus $T \approx 10^{-2}$ sec. Während dieser Zeit werden die Elektronen bei einer Geschwindigkeit von nur 10^6 cm/sec eine Weglänge von etwa 100 m zurückgelegt haben. Eine Entscheidung zwischen den klassischen und den quantentheoretischen mechanischen Gesetzen ist also bei den gewöhnlichen Kathodenstrahlversuchen nicht möglich und die Ergebnisse des

Experiments sind daher mit der Quantentheorie völlig verträglich*).

b) Als ein weiteres, etwas komplizierteres Beispiel betrachten wir den Stern-Gerlachschen Versuch an H -Atomen. Den Konfigurationsraum bilde der 6-dimensionale Raum der Schwerpunktskoordinaten ξ, ζ, η des Systems zusammen mit den auf den Kern bezogenen relativen Koordinaten x, y, z des Elektrons. Entsprechend der Versuchsanordnung, gemäß der die Atome aus einem engen Spalt austreten, werden wir ψ hinsichtlich der Schwerpunktskoordinaten ξ, η, ζ als bündel- oder paketartig annehmen. Ähnlich wie oben überzeugt man sich leicht, daß bei nicht zu engem Spalt das Wellenpaket der Schwerpunkte klein bleibt während der Zeit, in welcher die Atome den Apparat durchlaufen. Im Teilraume der x, y, z dagegen werden wir keine paketartige Verteilung voraussetzen dürfen, weil die vom Kern ausgehende Kraft stark raumabhängig ist und wir daher keinen Einfluß auf die Verteilung der Elektronen im x, y, z -Raum besitzen. Wir wollen vielmehr annehmen, daß sich die einzelnen Atome während des Versuchs in stationären Zuständen befinden; dann haben wir die zugehörige ψ -Funktion in Abschn. I, § 2, 3 berechnet.

Es soll hier der Gang der wellenmechanischen Rechnung kurz skizziert werden. Die Hamilton-Funktion des Systems lautet:

$$H = T_\mu + T_M - \frac{e^2}{r} + \frac{e}{2\mu c} (\mathfrak{H}, \mathfrak{t}). \quad (12)$$

Hierin bedeuten T_μ und T_M die kinetischen Energien des Elektrons (Masse μ) bzw. des Kerns (Masse M), $-\frac{e^2}{r}$ ist die potentielle Energie

der Coulombschen Wechselwirkung beider; das letzte Glied ist die Wechselwirkungsenergie eines magnetischen Dipols vom Moment $\mathfrak{M} = \frac{e}{2\mu c} \mathfrak{t}$

($\mathfrak{t}$ = mechanisches Moment) mit dem (äußeren) Magnetfelde $\mathfrak{H}$, wie es der Vorstellung eines umlaufenden Elektrons entspricht**). Um von dem

*) Dieses Ergebnis läßt sich übrigens auch so interpretieren, daß bei einer Spaltbreite von 0,1 cm und einer Kathodenstrahlgeschwindigkeit von 10^9 cm/sec Beugungserscheinungen nicht nachweisbar sind. Diese treten erst auf, wenn die beugenden Hindernisse Atomdimensionen annehmen und wenn man langsame Strahlen benutzt, wie bei dem in der Einleitung erwähnten Versuch von Davisson und Germer. Die elektrostatischen Abstoßungskräfte der Elektronen aufeinander sind zu vernachlässigen.

**) Dabei haben wir die Rückwirkung des Kernes auf das Elektron sowie die Wechselwirkung des Kernes mit dem äußeren Felde in der Hamilton-Funktion (12) vernachlässigt, was für unsere Zwecke belanglos ist.

klassischen Modell zur Wellengleichung überzugehen, haben wir nach I, § 4, 1 alle Impulsgrößen durch die entsprechenden Differentialoperatoren zu ersetzen; dabei geht insbesondere $\mathfrak{t} = [\mathbf{r}, \mathbf{p}]$ in

$$\left(\frac{h}{2\pi i}\right) \cdot [\mathbf{r}, \text{grad}_{x,y,z} \dots]$$

über. Wir erhalten somit:

$$\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \left[\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots \right) + \frac{1}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \dots \right) \right] \psi - \frac{e^2}{r} \psi + \frac{e}{2\mu c} \frac{h}{2\pi i} (\mathfrak{H} [\mathbf{r}, \text{grad}_{x,y,z} \psi]) = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (13)$$

Gl. (13) ist bei Vernachlässigung des magnetischen Wechselwirkungsgliedes gleichbedeutend mit Gl. (45), II, § 2, c des Wasserstoff-Zweikörperproblems. Wir zerlegen nunmehr das Magnetfeld $\mathfrak{H}$ in einen homogenen Bestandteil $\mathfrak{H}^0$ und einen inhomogenen $\mathfrak{H}^1$ und wollen annehmen, daß sowohl $\mathfrak{H}^0$ wie $\mathfrak{H}^1$ mit der z - bzw. ζ -Richtung übereinstimmen; ferner möge $\frac{\partial \mathfrak{H}^1}{\partial \xi} = \frac{\partial \mathfrak{H}^1}{\partial \eta} = 0$ sein, $|\mathfrak{H}^1|$ also nur noch von ζ , nicht mehr von ξ und η abhängen*). Nunmehr führt für ψ der Ansatz zum Ziel:

$$\psi = u(x, y, z) \cdot v(\xi, \eta, \zeta). \quad (14)$$

Man erkennt nämlich, daß Gl. (13) erfüllt ist, sofern u und v den Differentialgleichungen genügen:

$$\frac{1}{2\mu} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \dots \right) - \frac{e^2}{r} u + \frac{e}{2\mu c} |\mathfrak{H}^0| \mathfrak{t}_z[u] = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial u}{\partial t}, \quad (15a)$$

$$\frac{1}{2M} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} + \dots \right) + \frac{e}{2\pi c} |\mathfrak{H}^1| \frac{m h}{2\pi} v = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial v}{\partial t}; \quad (15b)$$

dabei ist berücksichtigt, daß

$$(\mathfrak{H} \mathfrak{t}) = |\mathfrak{H}| \mathfrak{t}_z, (\mathfrak{H} \mathfrak{t})[\psi] = v(|\mathfrak{H}^0| + |\mathfrak{H}^1|) \mathfrak{t}_z[u] \quad (16a)$$

und in (15b) außerdem, daß

$$\mathfrak{t}_z[u] = \frac{h}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) u = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial u}{\partial \varphi} = \frac{m h}{2\pi} u \quad (16b)$$

ist. Letztere Gl. ergibt sich aus einer einfachen Umrechnung der Differentialoperatoren einer-

*) Die Inhomogenität $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial \zeta}$ ist dann parallel $\mathfrak{H}$, wie es beim Experiment im ablenkenden Teil des Magnetfeldes annähernd realisiert ist; für die Rechnung ist diese weitgehende Spezialisierung nötig, um den Ehrenfestschen Satz in der Form (11) (V Potentialfunktion!) anwenden zu können, s. unten.

seits und der Berücksichtigung des Umstandes andererseits, daß Gl. (15a) mit der „Differentialgleichung des Wasserstoff-Zeemaneffektes“ übereinstimmt, deren Eigenfunktionen vom Azimut φ in der Form $e^{im\varphi}$ abhängig sind (m = magnetische Quantenzahl; vgl. hierzu III, § 2, 2). Nunmehr läßt sich auf (15b) nach unserer Voraussetzung über die allgemeine Gestalt der Lösung v („bündelartige“ Lösung) der Ehrenfest'sche Satz anwenden (dabei vertritt $|\mathfrak{S}^1|$ für das spezielle Kraftfeld die Stelle der Potentialfunktion V in Gl. (11)). Aus (15b) liest man unmittelbar ab:

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} = \frac{d^2 \eta}{dt^2} = 0, \quad (17)$$

$$M \frac{d^2 \zeta}{dt^2} = - \frac{eh}{4\pi\mu c} m \left(\frac{\partial |\mathfrak{S}^1|}{\partial \zeta} \right)_{\xi, \eta, \bar{\zeta}}.$$

Dieses Resultat ist in vollkommener Übereinstimmung mit der früheren Theorie und wird durch das Experiment von Stern und Gerlach bestätigt*).

Wir haben das Beispiel der Stern-Gerlach'schen Versuche vor allem deswegen angeführt, weil man durch dasselbe leicht zu einer wichtigen, die statistische Auffassung der ψ -Funktion betreffenden Folgerung geführt wird. Die gewonnene Lösung, die wir mit ψ_m bezeichnen wollen (die vollständige Bezeichnung wäre ψ_{n1m}), ist eine partikuläre Lösung unserer ursprünglichen Differentialgleichung (13), weil sie Atomsystemen entspricht, die alle dieselbe magnetische Quantenzahl m besitzen. Wir gelangen zu einer allgemeineren Lösung, indem wir

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m \quad (18)$$

setzen, wobei c_m beliebige komplexe Konstanten sind. Wenn wir voraussetzen, daß die bündelartigen Lösungen ψ_m in demjenigen Teil des ξ, η, ζ -Raumes, der dem Strahlengang vor Eintritt der Atome in das ablenkende Magnetfeld entspricht, wesentlich zusammenfielen, so wird sich das ursprüngliche Bündel gemäß (17) nach Durchquerung des Feldes nach Maßgabe der Quantenzahlen m in eine Anzahl $(2m+1)$ Strahlen zerlegt haben. Wir wollen annehmen, daß die Auflösung des primären Strahles durch das Magnetfeld eine vollständige ist, d. h. daß wir jenseits des Feldes einzelne Raumgebiete G_m unterscheiden können, in denen jeweils nur noch eine der Lösungen ψ_m merklich von Null verschieden ist; dort gilt mit beliebiger Annäherung: $\psi = c_m \psi_m$. Nun ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Schwerpunkte der Atome im Zustand m offenbar

der Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins der einzelnen Zustände m proportional. Da nun erstere nach unserer grundlegenden Hypothese durch $\psi\bar{\psi}$ gegeben ist, so gelangen wir zwangsläufig zu dem wichtigen Resultat, daß, wenn wir die ψ_m als normiert voraussetzen, $c_m \bar{c}_m = |c_m|^2$ die (relative) Anzahl der Atome im Quantenzustand m bedeutet. Dieses Resultat, das wir als allgemeingültig ansehen dürfen, ist zuerst von M. Born⁴³⁾ ausgesprochen worden*).

§ 3. Zusammenhang der statistischen Quantentheorie mit dem Experiment. Die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation.

Es ist für die statistische Quantentheorie in hohem Maße charakteristisch, daß sich ihre Gesetze auf eine genaue Analyse der experimentell gegebenen Tatsachen gründen. Es soll deshalb die physikalische Bedeutung der Wahrscheinlichkeitsgesetze hier nochmals vom Standpunkte des Experiments oder richtiger: des Gedankenexperiments genauer diskutiert werden. Daß die begriffliche Analyse von bloßen Gedankenexperimenten die physikalische Wissenschaft vielfach gefördert hat, dafür liefert die Entwicklung der Thermodynamik und der Relativitätstheorie bekanntlich schönste Beispiele.

Wir denken uns (mit Heisenberg) ein Experiment, dessen Zweck es ist, den Ort eines Elektrons im Atom zu bestimmen. Ein solches können wir im Prinzip ausführen, indem wir das Atom durch ein Mikroskop „photographieren“. Die Genauigkeit der Beobachtung wird dabei wesentlich von der Wellenlänge des benutzten Lichts abhängen, da bei der Kleinheit des Objekts die Beugung des Lichts eine maßgebende Rolle spielt; prinzipiell wird man aber die Genauigkeit der Ortsbestimmung bei Anwendung von γ -Strahlen beliebig steigern können (Heisenbergs „ γ -Strahl-Mikroskop“) und es steht daher nichts im Wege, den Ort eines Elektrons einmal beliebig genau zu bestimmen. Um die Gesetze der Elektronenbewegungen zu erkennen, genügt eine einmalige Beobachtung allerdings nicht. Dennoch würde es zwecklos sein, die Beobachtung des Atoms ein zweites Mal zu wiederholen, da das Atomsystem bei der ersten Beobachtung infolge des Compton'schen Rückstoßes des Lichts auf die Elektronen merkliche Störungen erfahren hat. War das beobachtete Elektron ursprünglich in einer „gequantelten Bahn“ (was den periodischen oder bedingt-periodischen Bahnen der früheren Theorie entspricht), so befindet es sich nach der ersten Be-

*) Vom Elektronenspin, der für die Deutung des Stern-Gerlach'schen Experimentes allerdings sehr wesentlich ist, ist dabei natürlich abzusehen.

*) Wir haben dasselbe bereits in Abschn. IV hypothetischerweise erwähnt.

obachtung infolge des Strahlungsstoßes vielleicht — und zwar je härter die Strahlung, desto wahrscheinlicher — auf einer „Hyperbelbahn“, deren Gesetze mit denen der gequantelten Bahn in keiner unmittelbaren Beziehung stehen.

Man bemerkt schon hier die allgemeine Gesetzmäßigkeit: je genauer die Ortsbestimmung, desto ungenauer die Bestimmung der Geschwindigkeit bzw. des Impulses des Elektrons, und umgekehrt; denn je kleiner die Wellenlänge des benutzten Lichts bei der Beobachtung des Ortes, desto größer der Impuls h/λ der Lichtquanten und mithin die Störung der ursprünglichen Elektronenbewegung, desto ungenauer also die Ermittlung des Impulses. Bezeichnen wir die Genauigkeit der Bestimmung einer Koordinate q_i mit Δq_i (Δq_i sei etwa der mittlere Fehler bei der Ortsbestimmung), diejenige des Impulses p_i mit Δp_i , so besteht nach Heisenberg (l. c.) ganz allgemein die Beziehung (Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation⁴⁴⁾):

$$\Delta p_i \Delta q_i \approx h. \quad (1)$$

1. Zunächst richten wir unser Augenmerk allein auf die Tatsache, daß es im Prinzip möglich ist, eine beliebig genaue Ortsbestimmung (unter gleichzeitigem Verzicht auf die Impulsbestimmung) durchzuführen. Dann kann die statistische Methode folgendermaßen formuliert werden: Die Atome — wir denken der Einfachheit halber an H -Atome — seien in sehr vielen Exemplaren vorhanden, deren jedes (innerhalb bestimmter Grenzen) dieselbe Vorgeschichte gehabt hat und die sich gegenseitig nicht beeinflussen. Zu einer bestimmten Zeit t_1 beobachte man eine große — im Vergleich zur Gesamtzahl der Atome aber unmerklich kleine — Anzahl derselben und bestimme deren Konfigurationen; es sei $f(q, t_1) d\tau$ der Bruchteil der Beobachtungen, für welche sich q als dem kleinen räumlichen Bereich $d\tau$ angehörig ergibt. Zu einer anderen Zeit t_2 verfähre man ebenso mit einer anderen Gruppe von Atomen und erhält so $f(q, t_2)$. Wiederholt man das Verfahren oft genug, so läßt sich die Verteilungsfunktion $f(q, t)$ empirisch konstruieren; diese identifizieren wir mit ψ .

Nach Definition muß

$$\int f(q, t) d\tau = 1, \quad (2)$$

also unabhängig von t sein. Da das allgemeine Integral der Wellengleichung in der Form $\psi = \sum c_n \psi_n$ darstellbar ist, so bedeutet diese

Forderung mit Rücksicht auf die Orthogonalität der ψ_n die Bedingung für die c_n :

$$\int \psi \bar{\psi} d\tau = \sum_m |c_m|^2 = 1, \quad (3)$$

was nach der am Schluß der vorigen § 2 ge-

gebenen Deutung der c_n unmittelbar verständlich ist. Wir haben sodann die im vorangehenden Abschnitt IV angestellten Überlegungen, die Schrödinger zu einer elektrodynamischen Auffassung der Wellenfunktion ψ geführt haben, vom Standpunkte der Statistik zu revidieren. Betrachten wir ein Ensemble von Atomen, welche nur in zwei Quantenzuständen 1 und 2 mit den Energien W_1 und W_2 vertreten sind, so haben wir

$$\psi = c_1 \psi_1 e^{\frac{2\pi i}{h} W_1 t} + c_2 \psi_2 e^{\frac{2\pi i}{h} W_2 t} \quad (4)$$

zu setzen. Dann ist nach Annahme

$$f(q, t) = \psi \bar{\psi} = |c_1|^2 |\psi_1|^2 + |c_2|^2 |\psi_2|^2 + 2 \Re \left\{ c_1 \bar{c}_2 \psi_1 \bar{\psi}_2 e^{\frac{2\pi i}{h} (W_1 - W_2) t} \right\}, \quad (5)$$

$$(|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1),$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Konfiguration „ q “ beobachtet wird, d. h. daß die beobachteten Koordinaten des einen oder andern Atomsystems zu einer vorgegebenen Zeit t in einen infinitesimalen Bereich $d\tau$ zu liegen kommen, wenn die (etwa nach der Methode von Stern und Gerlach) beobachteten relativen Häufigkeiten der Zustände 1 und 2 durch $|c_1|^2$ und $|c_2|^2$ gegeben sind. Auch das periodische Glied in (5) fügt sich dieser Auffassung zwanglos ein. Es bedeutet, daß die Konfigurationswahrscheinlichkeit des Gesamtsystems nicht allein durch die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Quantenzustände bestimmt ist, sondern daß für diese noch weitere physikalische Bestimmungsstücke maßgebend sind. Als solche kommen offenbar Phasenbeziehungen zwischen den Atomen in Betracht, welche in (5) statistisch zusammengefaßt sind. Diese Phasenbeziehungen werden sich aber in den Experimenten nur dann bemerkbar machen, wenn man in scharf definierten relativen zeitlichen Abständen die Konfigurationen beobachtet. Beobachtet man indessen zu regellosen Zeiten, so muß der Einfluß des periodischen Gliedes verschwinden; dann ist $f(q, t)$ durch seinen zeitlichen Mittelwert $\bar{f}(q, t)$ zu ersetzen, wozu das mittlere Glied wegen seines zeitlich periodischen Charakters keinen Beitrag liefert. Demgemäß können wir die Konstanten $c_n = \sqrt{w_n} e^{i\delta_n}$ setzen, wobei die reelle positive Größe w_n die „Wahrscheinlichkeit des Zustandes n “ angibt, während wir δ_n als die „Phase der Atome im Zustande n “ bezeichnen können. Noch deutlicher werden die Verhältnisse, wenn wir in die Phase den zeitabhängigen Exponentialfaktor mit aufnehmen und schreiben

$$C_n = c_n e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} = \sqrt{w_n} e^{i\delta_n + \frac{2\pi i}{h} W_n t} \quad (6)$$

$$= \sqrt{w_n} e^{i\left(\delta_n + \frac{2\pi W_n t}{h}\right)}.$$

Die Phase φ_n ändert sich dann linear in der Zeit und zwar mit der Winkelgeschwindigkeit $2\pi W_n/h$, die relative Phase $\varphi_n - \varphi_m$ zweier Zustände n und m also mit der Geschwindigkeit $2\pi(W_n - W_m)/h$. Sind die W_n unter sich inkommensurabel so werden sich alle φ_n verschieden rasch ändern und zwar so, daß sich die einzelnen Werte von φ_n schließlich statistisch gleichmäßig verteilen. Diese Tatsache ist sehr wichtig, denn es wird häufig vorkommen, daß die φ_n gänzlich unbekannt sind, z. B. wenn sich die Atome im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dann wird bei der Mittlung offenbar

$$\overline{C_n \tilde{C}_m} = 0, \quad n \neq m, \quad (7a)$$

während

$$\overline{C_n \tilde{C}_n} = w_n \quad (7b)$$

ist*). Wir werden bei der Behandlung der Atome im Strahlungsfelde eine wichtige Anwendung der Gln. (7) kennen lernen (§ 5).

Allerdings sind wir nach dieser rein statistischen Auffassung außerstande, uns in analoger Weise wie Schrödinger die Intensitäten von Spektrallinien zu deuten. Diese Fragen erwachen aber bereits dem Boden der Quantenelektrodynamik und können daher, wie schon erwähnt, innerhalb des hier allein zu erörternden Fragenkomplexes der Quantenmechanik keine Erledigung finden.

2. Wir wenden uns hiermit zur Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelation (1) zurück und fassen die dort angegebene Methode des γ -Strahlmikroskops näher ins Auge⁴⁴⁾. Die optische Achse des Systems nehmen wir als z -Achse an, das einfallende Licht sei ein paralleles Strahlenbündel der Wellenlänge λ längs dieser Achse. Nach der Theorie der optischen Instrumente ist die Genauigkeit, mit der die x - bzw. y -Koordinate eines Objekts beobachtet werden kann, aus der Wellenlänge des benutzten Lichts und der sog. numerische Apertur $\varepsilon = \sin \alpha$ des Mikroskops berechenbar, wobei α der halbe Öffnungswinkel des vom Objekt ausgehenden in das Mikroskop gelangenden Strahlenkegels ist; und zwar ist der mittlere Fehler in der Bestimmung etwa der x -Koordinate:

$$\Delta x \simeq \frac{\lambda}{2\varepsilon} = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha}. \quad (8)$$

*) Anders liegen die Verhältnisse, wenn die W_n kommensurabel sind; denn dann kehren die ursprünglich stattgehabten Phasenbeziehungen periodisch wieder. Diese Verhältnisse treten indessen nur beim harmonischen Oszillator auf und bedingen für diesen eine ganz ausgezeichnete Stellung in der Quantentheorie. Wichtiger ist der Fall der Entartung, wo mehrere W_n unter sich gleich sind. Dann läßt sich nicht auf diesem Wege die apriorische Unabhängigkeit der zugehörigen Phasen begründen; man wird trotzdem nicht daran zweifeln, daß die Gln. (7a) und (7b) Gültigkeit haben.

Der Winkel α , der nicht beliebig klein gemacht werden darf, bedingt aber andererseits eine Ungenauigkeit in der Bestimmung der Richtung des am Elektron abgelenkten Lichtquants, da der Weg, auf dem das Lichtquant von Objekt (Elektron) durch das Instrument in das Auge des Beobachters oder in die Photozelle gelangt, mit einer durch den Öffnungswinkel gegebenen Ungenauigkeit behaftet ist. Indem wir die Störung der Elektronenbewegung durch die Beobachtung abzuschätzen versuchen, stützen wir uns auf den Impulssatz und setzen die Impulsänderung des Elektrons gleich derjenigen des Lichtquants. Vor der Streuung am Elektron war die p_x -Komponente des Lichtquants gleich 0, nach derselben liegt sie, da der Impulsvektor h/λ jedenfalls innerhalb des Öffnungskegels

liegt, zwischen den Grenzen $\pm \frac{h}{\lambda} \sin \alpha$. Daher wird auch die Genauigkeit der Impulsänderung des Elektrons in der x -Richtung mit einem mittleren Fehler

$$\Delta p_x \simeq 2 \frac{h\varepsilon}{\lambda} = 2 \frac{h}{\lambda} \sin \alpha \quad (9)$$

behaftet sein. Aus (8) und (9) ergibt sich dann unmittelbar und im Einklang mit der Heisenbergschen Relation (1)*):

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \simeq h. \quad (10)$$

Das linksstehende Produkt ist ein Maß für die Genauigkeit, die wir in der Ermittlung der Elektronenbewegung erreichen; dieser wird also durch die universelle Größe h eine prinzipielle untere Schranke gesetzt. Wollte man diese weiter unterschreiten, so müßte entweder das Licht bei noch so kleiner Wellenlänge keine quantenhafte Impulsstöße übertragen oder aber bei noch so großer Wellenlänge keine Beugungserscheinungen zeigen. Beides ist aber in der Natur unlösbar miteinander verbunden. Wir sehen daher, daß die tiefliegende Heisenbergsche Relation unmittelbar mit dem Dualismus von Welle und Korpuskel zusammenhängt. Offenbar handelt es sich hierbei nicht um eine zufällige, durch den gegenwärtigen Stand der Experimentierkunst bedingte, sondern um eine prinzipielle in der Natur selbst gelegene Schranke möglicher physikalischer Erfassung.

Der Dualismus von Wellen und Korpuskeln kommt in dem eben beschriebenen Experiment speziell als ein solcher von Lichtwellen und

*) Die absolute Impulsgröße des Elektrons könnte z. B. durch den bei der Streuung des Lichts am Elektron auftretenden Comptoneffekt ermittelt werden. Um diesen möglichst genau zu erhalten wird man langwelliges Licht benutzen; dann wird aber die Bestimmung des Orts sehr ungenau und es gilt wieder die Relation (10).

Lichtquanten zur Geltung. Da indessen, wie wir sahen, in bezug auf diesen zwischen Licht und Materie kein Unterschied besteht, so werden sich dieselben Schwierigkeiten auch bei Materiewellen bemerkbar machen. Tatsächlich können wir prinzipiell eben so gut wie mit Hilfe von optischen Instrumenten durch Elektronenstoßexperimente Ort und Geschwindigkeit der Elektronenbewegung zu ermitteln suchen. Dann würde für die Ortsbestimmung die Wellenlänge der de Broglieschen Welle, für die Impulsbestimmung die quantenhafte Impulsübertragung zwischen stoßendem und in seiner Bahn gestörten Elektron maßgebend sein. Der Zusammenhang dieses Dualismus mit der Heisenbergschen Relation kann nun an einem sehr einfachen Beispiel weiter verdeutlicht werden. Wir denken uns eine in gegebener Richtung — sagen wir z -Richtung — fortschreitende ebene Elektronenwelle. Versucht man diese zu begrenzen, indem man ihr einen Spalt entgegenstellt, so entstehen Beugungserscheinungen. Sei Δx die Breite des Spaltes in der x -Richtung, so treten die beiden ersten Interferenzstreifen verschiedener Intensität unter einem Winkel Θ auf, der durch die bekannte Formel

$$\Delta x \cdot \sin \Theta = \pm \frac{\lambda}{2} \quad (11)$$

gegeben ist. Δx ist zugleich ein Maß für die Genauigkeit, mit der wir den Ort angeben können, an welchem ein Elektron den Spalt passiert. Andererseits bedeutet die Beugung eine Ungenauigkeit in der Angabe der x -Komponente des Impulses; als deren Maß Δp_x können wir die doppelte Impulskomponente ansehen, welche einer Ablenkung um den Winkel Θ entspricht:

$$\Delta p_x \simeq 2p \sin \Theta = 2 \frac{h}{\lambda} \sin \Theta. \quad (12)$$

Aus (11) und (12) ergibt sich wieder $\Delta x \cdot \Delta p \simeq h$. Ersichtlich besteht aber für die simultane Bestimmung der x - und y -Koordinate (und für die entsprechenden Impulse) keine analoge Schranke, da die Begrenzung des Spaltes ja beliebig gewählt werden kann. Begrenzen wir hingegen den

Wellenzug in seiner Fortpflanzungsrichtung, d. h. betrachten wir einen endlichen Wellenzug von der Länge Δz , so ergibt die Fourieranalyse eine Unbestimmtheit in der Wellenlänge und mithin der Impulskomponente p_z , welche analog der Bedingung $\Delta z \cdot \Delta p_z \simeq h$ genügt (vgl. § 4). Natürlich gelten alle diese Betrachtungen ebenso für Lichtwellen, da auch für diese die Wellenlänge-Impuls-Relation $\lambda p = h$ besteht. Wir werden im folgenden § 4 zeigen, wie sich die Heisenbergsche Relation dem allgemeinen Schema der statistischen Quantentheorie einfügt.

§ 4. Ausdehnung der Statistik auf die Impulsverteilung.

Da es demnach nicht möglich ist, die Konfigurations- und Impulsvariablen eines mechanischen Systems gleichzeitig exakt zu bestimmen, läßt sich in der Quantenstatistik eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $F(p, q, t)$ wie in der klassischen Statistik nicht definieren. Man wird aber trotzdem erwarten dürfen, daß sich ebenso wie die Verteilung der Konfigurationen auch die Verteilung der Impulse angeben lassen. Sei $g(p, t)$ die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System zur Zeit t an der durch $p = (p_1, \dots, p_{3N})$ bezeichneten Stelle innerhalb des infinitesimalen Bereichs $dp = dp_1 \cdot dp_2 \dots dp_{3N}$ befindet, so wird man analog (7), § 2 erwarten, daß sich ebenso wie $f(q, t)$ auch $g(p, t)$ aus einer Amplitude $\varphi(p, t)$ und deren konjugiert-komplexen Größe $\bar{\varphi}(p, t)$ zusammensetzt, so daß gilt:

$$g(p, t) = \varphi(p, t) \bar{\varphi}(p, t) \quad (1)$$

$\varphi(p, t)$ hängt dabei in einer sogleich noch näher zu bestimmenden Weise mit $\psi(q, t)$ zusammen.

Die Funktion $\varphi(p, t)$ ist leicht anzugeben, wenn es sich um den Fall der kräftefreien Translationsbewegung handelt. Sie ist dann nichts anderes als der Amplitudenfaktor, welcher bei der Fourieranalyse der Wahrscheinlichkeitsfunktion $\psi(q, t)$ des zugehörigen de Broglieschen Schwingungszustandes auftritt. Im dreidimensionalen Raume ist (dreifaches Fourierintegral):

$$\psi(q, t) = \frac{1}{\sqrt{h^3}} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{2\pi i}{h}(p_x x + p_y y + p_z z)} \varphi(p, t) dp_x dp_y dp_z \quad (2a)$$

$$(p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2, \quad q^2 = x^2 + y^2 + z^2)$$

und durch Umkehrung:

$$\varphi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{h^3}} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2\pi i}{h}(p_x x + p_y y + p_z z)} \psi(q, t) dx dy dz. \quad (2b)$$

Da $\psi(q, t)$ rein periodisch in der Zeit mit der Frequenz $\nu = E/h = p^2/2m\hbar$ ist, so gilt das Gleiche auch für $\varphi(p, t)$. Die Formeln (2a) und (2b) lassen sich nun aber, wie Jordan und Dirac⁴⁵⁾

gezeigt haben, formal unmittelbar auf den allgemeinen Fall eines Systems von $3N$ Freiheitsgraden und einer beliebigen vorgegebenen Hamiltonschen Funktion übertragen, so daß gilt:

$$\psi(q, t) = \frac{1}{\sqrt{h^{3N}}} \int \cdots \int e^{\frac{2\pi i}{h} \sum_{i=1}^{3N} p_i q_i} \varphi(p, t) dp_1 \dots dp_{3N}, \quad (3a)$$

$$\varphi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{h^{3N}}} \int \cdots \int e^{-\frac{2\pi i}{h} \sum_{i=1}^{3N} p_i q_i} \psi(q, t) dq_1 \dots dq_{3N}. \quad (3b)$$

Die Behauptung ist nun, daß die hiermit definierte Funktion $g = \varphi \bar{\psi}$ die Wahrscheinlichkeit der Impulskonfigurationen angibt.

Wir prüfen diese Behauptung, indem wir zunächst zeigen, daß für die analog zu $\bar{q}_i$, Gl. (8), § 2 definierte mittlere Impulsgröße

$$\bar{p}_i = \int p_i \varphi \bar{\psi} dp \quad (4)$$

der gewöhnliche Zusammenhang $\bar{p}_i = m \frac{d\bar{q}_i}{dt}$ besteht. Wir beschränken uns bei diesem Nachweis auf den Fall eines einzigen Freiheitsgrades. Dann können wir $\bar{p}$ mit Rücksicht auf (3b) umformen:

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \int p \varphi \bar{\psi} dp = \frac{1}{\sqrt{h}} \int p \bar{\psi} dp \int e^{-\frac{2\pi i}{h} p q} \psi dq \\ &= -\frac{h}{2\pi i} \frac{1}{\sqrt{h}} \int \bar{\psi} dp \int \psi \frac{\partial}{\partial q} e^{-\frac{2\pi i}{h} p q} dq \end{aligned}$$

und weiter durch partielle Integration und Anwendung von (3a):

$$\begin{aligned} &= \frac{h}{2\pi i} \frac{1}{\sqrt{h}} \int \bar{\psi} dp \int \frac{\partial \psi}{\partial q} e^{-\frac{2\pi i}{h} p q} dq \\ &= \frac{h}{2\pi i} \int \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial q} dq, \end{aligned}$$

oder da $\bar{p}$ nach (4) reell, also gleich seinem konjugiert-imaginären Wert ist:

$$\bar{p} = \frac{h}{4\pi i} \int \left(\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial q} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial q} \right) dq,$$

was mit Gl. (9), § 2 übereinstimmt, w. z. b. w.

Von besonderem Interesse ist es aber, daß sich auf Grund (3a) und (3b) die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation (1), § 3 allgemein beweisen und verschärfen läßt. Damit ist zugleich der Punkt berührt, in dem sich die klassische Statistik von der Quantenstatistik wesentlich unterscheidet. Während nämlich in ersterer die mittleren Fehlergrößen Δp_i und Δq_i keinen einschränkenden Bedingungen unterworfen sind, greift in der Quantenstatistik für beliebige Paare kanonisch konjugierter Größen die Ungenauigkeitsrelation Platz.

Wir wollen hier den Beweis derselben nur für einen Freiheitsgrad, für diesen aber in vollkommener Allgemeinheit durchführen. Neben den mittleren Werten $\bar{q}$, $\bar{p}$ von Koordinate und Impuls:

$$\bar{q} = \int q \psi \bar{\psi} dq, \quad \bar{p} = \int p \varphi \bar{\psi} dp$$

definieren wir die mittleren Fehlergrößen Δq und Δp durch:

$$\frac{1}{2} (\Delta q)^2 = \int (q - \bar{q})^2 \psi \bar{\psi} dq, \quad (5a)$$

$$\frac{1}{2} (\Delta p)^2 = \int (p - \bar{p})^2 \varphi \bar{\varphi} dp. \quad (5b)$$

Unsere Behauptung ist dann (verschärfte Ungenauigkeitsrelation):

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}. \quad (6)$$

Führen wir die Abkürzungen ein:

$$q - \bar{q} = x, \quad p - \bar{p} = y$$

$$\Psi(x) = \psi(q) e^{-\frac{2\pi i}{h} \bar{p} q} = \psi(x + \bar{q}) e^{-\frac{2\pi i}{h} \bar{p} (x + \bar{q})}$$

$$\Phi(y) = \varphi(p) e^{\frac{2\pi i}{h} \bar{q} (p - \bar{p})} = \varphi(y + \bar{p}) e^{\frac{2\pi i}{h} \bar{q} y},$$

so können wir statt (5) schreiben:

$$\frac{1}{2} (\Delta q)^2 = \int x^2 \Psi(x) \bar{\Psi}(x) dx, \quad (7a)$$

$$\frac{1}{2} (\Delta p)^2 = \int y^2 \Phi(y) \bar{\Phi}(y) dy, \quad (7b)$$

und für Ψ und Φ gelten die analog (3a) und (3b) gebildeten Relationen:

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int e^{\frac{2\pi i}{h} x y} \Phi(y) dy \quad (8a)$$

$$\Phi(y) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int e^{-\frac{2\pi i}{h} x y} \Psi(x) dx. \quad (8b)$$

Den Ausdruck für Δp unterwerfen wir nun einer weitgehenden Umformung. Zunächst erhält man aus (7a) und (8b):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\Delta p)^2 &= \frac{1}{h} \int y^2 \bar{\Phi} dy \int e^{-\frac{2\pi i}{h} x y} \Psi dx \\ &= \frac{1}{h} \int \bar{\Phi} dy \int \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{-\frac{2\pi i}{h} x y} \Psi dx, \end{aligned}$$

und hieraus durch zweimalige partielle Integration, Anwendung von (8a), und darauffolgender nochmaliger partieller Integration:

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{h}} \int \tilde{\Phi} dy \int \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} e^{-\frac{2\pi i}{h} xy} dy \\ &= \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \int \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \tilde{\Psi} dy = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \int \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial x} dx. \end{aligned}$$

Nun ist aber sicherlich

$$\begin{aligned} \frac{x}{(\Delta q)^2} \Psi + \frac{\partial \Psi}{\partial x} &= \frac{x^2}{(\Delta q)^4} \Psi \tilde{\Psi} + \frac{x}{(\Delta q)^2} \frac{d}{dx} (\Psi \tilde{\Psi}) \\ &+ \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial x} \geq 0; \end{aligned}$$

folglich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial x} &\geq -\frac{x^2}{(\Delta q)^4} \Psi \tilde{\Psi} - \frac{d}{dx} \left\{ \frac{x}{(\Delta q)^2} \Psi \tilde{\Psi} \right\} \\ &+ \frac{1}{(\Delta q)^2} \Psi \tilde{\Psi} \end{aligned}$$

und daher mit Rücksicht auf (7a) und $\int \Psi \tilde{\Psi} dx = 1$:

$$\frac{1}{2} (\Delta p)^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \int \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial x} dx \geq \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{2 (\Delta q)^2},$$

woraus unmittelbar die zu beweisende Beziehung (6) hervorgeht.

§ 5. Atom im Strahlungsfeld.

A. Einstein⁴⁶⁾ hat in den Jahren 1916/17 eine einfache und tiefdringende Begründung des Planckschen Strahlungsgesetzes gegeben. Die quantentheoretischen Voraussetzungen dieser Ableitung sind dieselben wie diejenigen, welche Bohr seiner Theorie der Atome zugrunde gelegt hat, nämlich die Existenz stationärer Zustände und das Korrespondenzprinzip; es ist daher für die Einsteinsche Ableitung charakteristisch, daß die durch die klassische Theorie geforderten Prozesse quantentheoretisch in der Form von Wahrscheinlichkeitsgesetzen für das Eintreten von Elementarprozessen zum Ausdruck gelangen. Einstein nimmt in Analogie zur klassischen Theorie dreierlei Elementarprozesse an:

1. Spontane Emission. Befindet sich ein Atom in einem angeregten Zustande W_m , so besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atom in dem Zeitelement dt unter Emission eines Lichtquants $h\nu = W_m - W_n$ spontan in einen Zustand W_n übergeht, sofern $W_n < W_m$ ist. Die Häufigkeit dieses Prozesses ist der Zahl der Atome N_m im Zustande W_m proportional, ist aber für ein einzelnes Atom unabhängig davon, wie lange sich das Atom schon im Zustande W_m

befunden hat. Wir setzen mit Einstein die Zahl der in dt stattfindenden Prozesse gleich

$$A_{mn} N_m dt. \quad (1)$$

2. Die Reaktion des Atoms auf ein vorhandenes Strahlungsfeld besteht darin, daß durch die Strahlung erzwungene Übergänge sowohl in der Richtung $m \rightarrow n$ wie auch $n \rightarrow m$ induziert werden:

a) Erzwungene Emission (oder negative Absorption). Die Häufigkeit dieser Prozesse $m \rightarrow n$ wird wie in der klassischen Theorie proportional der Strahlungsdichte $\varrho(\nu)$ gesetzt und analog (1) definiert durch

$$B_{mn} N_m \varrho(\nu) dt. \quad (2a)$$

b) Absorption $n \rightarrow m$ mit der Häufigkeit

$$B_{nm} N_n \varrho(\nu) dt. \quad (2b)$$

Die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten A_{mn} , B_{mn} und B_{nm} sind dabei für den betreffenden Übergang charakteristische Größen (Matrizen), welche nur von der Beschaffenheit des atomaren Systems abhängen („a priori-Wahrscheinlichkeiten“).

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird nun pro dt die Zahl der Übergänge $m \rightarrow n$ gleich der Zahl der Übergänge $n \rightarrow m$ sein müssen:

$$A_{mn} N_m = (B_{nm} N_n - B_{mn} N_m) \varrho(\nu); \quad (3)$$

ferner wird für die Verteilungszahlen N die Boltzmannsche Verteilung gelten:

$$\frac{N_m}{N_n} = e^{-\frac{W_m - W_n}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (4)$$

In den Annahmen (3) und (4) ist nun in der Tat das Plancksche Strahlungsgesetz enthalten, wenn man im Sinne des Korrespondenzprinzips fordert, daß die quantentheoretische Strahlungsformel im Grenzfalle hoher Temperatur (bzw. langwelliger Strahlung) in das klassisch ableitbare Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz asymptotisch übergeht. Gemäß dieser Forderung müssen für die Übergangswahrscheinlichkeiten die Beziehungen bestehen:

$$B_{nm} = B_{mn} \quad (5a)$$

$$A_{nm} = B_{nm} \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}. \quad (5b)$$

Es ist nun umgekehrt in den Gl. (3), (4), (5a) und (5b) das quantentheoretische Strahlungsgesetz enthalten. Wenn es daher gelänge, ohne explizite Benutzung des Korrespondenzprinzips die Gln. (5a) und (5b) aus quantentheoretischen Prinzipien abzuleiten, so wäre damit zugleich eine Ableitung der Planckschen Formel ohne weitere Hilfsannahme gegeben.

Es leuchtet indessen ein, daß die in diesem Abschnitt entwickelten quantentheoretisch-statistischen Gesetze noch nicht ausreichend sind, um dieses Problem erfolgreich zu behandeln. Unsere Methoden bieten offenbar keine Handhaben, die spontanen Emissionen theoretisch zu erfassen: ein Atom, welches, allen äußeren Einflüssen entzogen, sich in irgendeinem Zustande befindet, würde diesen zufolge darin dauernd beharren, gleichgültig ob sich das Atom im Grundzustande befindet oder angeregt ist. Wir werden somit an eine Grenze der Leistungsfähigkeit unserer Methoden geführt. Es ist Dirac⁴⁷⁾ gelungen, die hier zutagetretenden tiefliegenden Schwierigkeiten zu überwinden. Doch können wir auf die Diracschen Untersuchungen, welche die eigentlichen Grundlagen einer Quantentheorie der Strahlung bilden (Quantisierung des elektromagnetischen Wechselfeldes einer Hohlraumstrahlung), hier nicht mehr eingehen.

Dagegen wollen wir zum Schlusse dieses Abschnittes noch zeigen, daß sich die Einsteinschen B_{nm} und B_{mn} nach den Methoden der Störungstheorie von Abschn. III, § 1 berechnen lassen und daß sich auch hierbei die statistische Hypothese bewährt.

Wir berechnen die Störung, welche ein System von Atomen erfährt, wenn dasselbe während einer endlichen Zeitdauer $0 \leq t \leq T$ mit Licht bestrahlt wird. Die Strahlung setzen wir dabei der Einfachheit halber als polarisiert voraus, doch möge dieselbe eine beliebige spektrale Energieverteilung besitzen. Vor der Bestrahlung sei die statistische Verteilung der Atome auf die einzelnen stationären Zustände n durch

$$\psi = \sum_n a_n u_n(q) \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} \quad (6a)$$

gegeben; während der Bestrahlung sei (vgl. III, § 1; Gl. (2) und (3)):

$$\psi = \sum_n c_n(t) u_n(q) \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t}, \quad (6b)$$

wobei ψ der Schwingungsgleichung genügt:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H^0[\psi] + \eta(q) E(t) \psi; \quad (7)$$

hierin bedeutet H^0 die Hamiltonfunktion des unbestrahlten Atomsystems, $\eta(q)$ das elektrische Moment des Atoms in Richtung der elektrischen Kraft des Strahlungsfeldes (q repräsentiert die kartesischen Koordinaten der Elektronen des Systems), $E(t)$ die absolute Größe des elektrischen Vektors. Es ist also $E(t) = 0$ für $t < 0$ und $t > T$, ferner $c_n(0) = a_n$. Die Änderung der Anzahl der Atome im Zustand n infolge der Bestrahlung

während der Zeit t ist dann

$$\Delta N_n = N(|c_n|^2 - |a_n|^2) \quad (8)$$

($N = \sum_n N_n =$ Gesamtzahl der Atome).

Nach (7) ist die Störungsfunktion $H^1 = \eta(q) \cdot E(t)$ und nach III, Gl. (5), (6a) und (6b) daher

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{dc_n}{dt} = \sum_m c_m \eta_{nm} E(t) e^{2\pi i \nu_{nm} t}, \quad (9)$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} \eta_{nm} &= \int \eta(q) u_m(q) \tilde{u}_n(q) d\tau, \\ h\nu_{nm} &= W_m - W_n. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Gl. (9) enthält noch keine Vernachlässigung, kann aber nur auf dem Wege einer sukzessiven Approximation gelöst werden. Man erhält eine erste Näherung $c_n^{(1)}(t)$, indem man rechterhand die c_m durch ihre Anfangswerte a_m zur Zeit $t = 0$ ersetzt und integriert:

$$c_n^{(1)}(t) = a_n + \frac{2\pi i}{h} \sum_m a_m \eta_{nm} \int_0^t E(t) e^{2\pi i \nu_{nm} t} dt; \quad (11)$$

ebenso eine zweite Näherung:

$$c_n^{(2)}(t) = a_n + \frac{2\pi i}{h} \sum_m \eta_{nm} \int_0^t c_m^{(1)}(t) E(t) e^{2\pi i \nu_{nm} t} dt \quad (12)$$

u. s. f. Für die gegenwärtigen Zwecke genügt es, die Rechnung bis zur zweiten Näherung durchzuführen. Wir können nach (11) und (12) in zweiter Näherung schreiben (indem wir den oberen Index (2) von nun an weglassen):

$$c_n(t) = a_n + \sum_m a_m (a_{nm} + \beta_{nm}), \quad (13)$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} a_{nm} &= \frac{2\pi i}{h} \eta_{nm} \int_0^t E(t) e^{2\pi i \nu_{nm} t} dt \\ \beta_{nm} &= \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 \sum_k \eta_{nk} \eta_{km} \int_0^t E(t_1) e^{2\pi i \nu_{nk} t_1} dt_1 \\ &\quad \cdot \int_0^{t_1} E(t_2) e^{2\pi i \nu_{km} t_2} dt_2, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

und erhalten so für die Wahrscheinlichkeit des n -ten Zustandes zur Zeit t :

$$\begin{aligned} |c_n(t)|^2 &= |a_n|^2 + \tilde{a}_n \sum_m a_m (a_{nm} + \beta_{nm}) \\ &\quad + a_n \sum_m \tilde{a}_m (\tilde{a}_{nm} + \tilde{\beta}_{nm}) \\ &\quad + \sum_m \sum_l a_m \tilde{a}_l a_{nm} \tilde{a}_{ln}; \end{aligned} \quad (15)$$

dabei sind die Glieder proportional mit $\alpha\beta$ und β^2 vernachlässigt, weil sie schon höheren Näherungen entsprechen.

Hier ist hervorzuheben, daß die Wahrscheinlichkeit des n -ten Zustandes $|c_n|^2$ nicht nur von den Wahrscheinlichkeiten der übrigen Zustände $|a_m|^2$ (zur Zeit = 0) abhängt, sondern von den komplexen Größen a_m selbst. Dies besagt, daß bei den Übergangsprozessen (analog wie in der klassischen Theorie) die Phasen der Atomzustände eine wesentliche Rolle spielen. Aber auch hier sind die Phasen wie bei den meisten Anwendungen der Theorie ganz unbekannt und es ist daher über dieselben zu mitteln (z. B. schon deswegen, weil bei einem räumlich ausgedehnten Gasvolumen die einzelnen Atomschwerpunkte gleichzeitig mit verschiedenen Teilen des endlichen Lichtwellenzuges koinzidieren*). Bei der Mitteilung werden nun gemäß Gl. (7a), § 3 dieses Abschnitts die Produkte $a_n \bar{a}_m$ für $n \neq m$ in (15) wegfallen; es ist daher:

$$|c_n|^2 = |a_n|^2 + |a_m|^2 (a_{nn} + \bar{a}_{nn} + \beta_{nn} + \bar{\beta}_{nn}) + \sum_m |a_m|^2 a_{nm} \bar{a}_{nm}. \quad (15a)$$

Dieser Ausdruck läßt sich noch weiter umformen. Da a_{nn} nach (14) rein imaginär, ist $a_{nn} + \bar{a}_{nn} = 0$; andererseits ist

$$\beta_{nn} = \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 \sum_k |\eta_{nk}|^2 \int_0^t E(t_1) e^{2\pi i \nu_{nk} t_1} dt_1 \cdot \int_0^t E(t_2) e^{2\pi i \nu_{kn} t_2} dt_2$$

und da $\nu_{kn} = -\nu_{nk}$, ist $\bar{\beta}_{nn} = \beta_{nn}$ und

$$\beta_{nn} + \bar{\beta}_{nn} = -\sum_k |a_{nk}|^2. \quad (16)$$

Dies eingesetzt in (15a) ergibt:

$$|c_n|^2 - |a_n|^2 = \sum_m |a_m|^2 |a_{nm}|^2 - |a_n|^2 \sum_m |a_{nm}|^2. \quad (17)$$

Dies ist nach (8) die mittlere Änderung der (relativen) Anzahl der Atome im Zustand n während der Bestrahlungszeit t und wir sehen daher: Der erste positive Summand, dessen einzelne Terme der Zahl der Atome in den Zuständen m ($\neq n$) proportional sind, entspricht offenbar Übergängen $m \rightarrow n$, der zweite, welcher eine Abnahme der Atomzahl des Zustandes n bedeutet, Übergängen $n \rightarrow m$; ob diese Prozesse im einzelnen mit Strahlungs-Emission oder Absorption verbunden sind, hängt davon ab, ob $W_m > W_n$

oder $W_n > W_m$ ist. Zugleich ergibt sich aber, daß die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für die beiden reziproken Übergänge $m \rightarrow n$ und $n \rightarrow m$ einander gleich sind; wir bezeichnen sie, da wir bisher noch keine spektrale Energiezerlegung vorgenommen haben, (im Gegensatz zu den oben definierten B_{nm} und B_{mn}) mit b_{nm} und b_{mn} und finden:

$$b_{nm} = b_{mn} = |a_{nm}|^2. \quad (18)$$

Wir führen endlich die Berechnung der b_{nm} weiter aus, indem wir $E(t)$ spektral zerlegen:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(\nu) e^{2\pi i \nu t} d\nu; \quad (19)$$

hieraus ergibt sich die Amplitude $C(\nu)$ für $\nu = \nu_{nm}$ durch Fourierintegralumkehrung (die Integration über t von $-\infty$ bis $+\infty$ liefert dasselbe wie von 0 bis T):

$$C(\nu_{nm}) = \int_0^T E(t) e^{-2\pi i \nu_{nm} t} dt. \quad (20)$$

Wir können daher nach (14), (18) und (20) für b_{nm} ersichtlich schreiben, wenn wir als Endergebnis der Störung infolge der Bestrahlung die konstante Zustandsverteilung für $t \geq T$ ins Auge fassen:

$$b_{nm} = |a_{nm}|^2 = \frac{4\pi^2}{h^2} |\eta_{nm}|^2 |C(\nu_{nm})|^2. \quad (21)$$

Nun ist die mittlere räumliche Strahlungsdichte pro $d\nu$ (im Vakuum):

$$\varrho(\nu) d\nu = \frac{1}{4\pi} (|C(\nu)|^2 + |C(-\nu)|^2)$$

und daher wegen $|C(\nu)|^2 = |C(-\nu)|^2$

$$b_{nm} = \frac{8\pi^3}{h^2} |\eta_{nm}|^2 \varrho(\nu_{nm}). \quad (21a)$$

b_{nm} ist also proportional der Strahlungsdichte $\varrho(\nu_{nm})$, in Übereinstimmung mit den Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsansätzen (s. oben). Aus dem Vergleich der Formeln (2a), (2b), (17), (18) und (21a) ergibt sich somit für die Einsteinschen B :

$$B_{nm} = B_{mn} = \frac{8\pi^3}{h^2} |\eta_{nm}|^2. \quad (22)$$

Die Koeffizienten B_{nm} und B_{mn} sind also vom Dipolmoment des Atoms abhängig und es gilt die Einsteinsche Relation (5a). Mit diesem Ergebnis ist die Aufgabe innerhalb des oben abgegrenzten Bereichs erledigt.

Wir können nun allerdings durch eine korrespondenzmäßige Betrachtung bei Umgehung des Rayleigh-Jeansschen Gesetzes auch die Einsteinsche Relation (5b) (neben 5a) stützen. Das Dipolmoment η_{nm} ist ja im Sinne des Korrespondenzprinzips nach dem in Abschn. IV, § 1

*) Eine eingehendere Berücksichtigung der Phasen wäre z. B. bei der Berechnung der Schwankungen der Verteilungszahlen erforderlich.

Erörtern auch für die spontanen Emissionen verantwortlich zu machen. In Abschn. III, Gl. (7) ist die Energie J_{nm} angegeben, welche von einem virtuellen Oszillator mit der Frequenz ν_{nm} und der Dipolamplitude η_{nm}^0 (dort $\eta_x(nm)$ genannt) nach allen Richtungen des Raumes pro sec angestrahlt wird. Setzen wir andererseits quantentheoretisch

$$J_{nm} = h\nu_{nm}A_{nm} \quad (W_n > W_m),$$

so ist:

$$h\nu_{nm}A_{nm} = \frac{64\pi^4}{3c^3} \nu_{nm}^4 |\eta_{nm}^0|^2. \quad (23)$$

Beim Vergleich dieser Formel mit Gl. (22) ist zu beachten, daß η_{nm} in (22) die Bedeutung der Matrixkomponente des Dipolmoments in Richtung des elektrischen Feldvektors besitzt, während η_{nm}^0 die absolute Größe der Dipolamplitude des zugehörigen virtuellen Oszillators darstellt; im Mittel ist daher wegen $\cos^2 \vartheta = \frac{1}{3}$ (gemittelt über die Einheitskugel) $|\eta_{nm}|^2 = \frac{1}{3} |\eta_{nm}^0|^2$. Aus (22) und (23) folgt dann unmittelbar die Einsteinsche Relation (5b). Auf diesem Wege läßt sich also im Prinzip das Plancksche Strahlungsgesetz herleiten. Doch ist diese heuristische Ableitung nicht frei von Elementen, welche in dem Begriffsschema der eigentlichen Quantenmechanik keinen Platz mehr finden. Erst eine Quantenelektrodynamik vermag diese Schwierigkeiten zu überwinden und eine exakte Theorie der Strahlungsvorgänge zu geben (vgl. oben).

VI. Abschnitt (Anhang).

Das Verhältnis von Wellen- und Matrizenmechanik.

1. Schon vor dem Entstehen der Schrödingerschen Wellenmechanik hatte bekanntlich Heisenberg⁴⁸⁾ den Anstoß zu einer Formulierung der Gesetze der Quantenmechanik mittels einer höheren Algebra („Matrizen“ oder „ q -Zahlen“) gegeben, welche das Bedürfnis nach logischer Geschlossenheit und innerer Folgerichtigkeit voll befriedigen konnte. Bei der Anwendung dieser Theorie auf spezielle Beispiele (Oszillator, Rotator, Zeeman-Intensitäten, Wasserstoffterme) ergab sich, daß das Resultat in jedem Falle völlig übereinstimmte mit demjenigen, welches später (oder gleichzeitig) die wellenmechanische Behandlung des Problems auf Grund der Schrödingerschen Ansätze lieferte. Diese Übereinstimmung war um so merkwürdiger, als die ganzen Vorstellungen wie auch die mathematischen Formalismen in beiden Theorien so entgegengesetzt wie nur möglich erschienen, und regte dazu an, nach dem inneren

Zusammenhänge der Theorie zu suchen, wobei sich ihre vollständige mathematische Äquivalenz ergab⁴⁹⁾. Das Verhältnis von Matrizen- und Wellenmechanik soll in diesem Abschnitt anhangsweise dargestellt werden.

Heisenberg knüpfte an die bekannten Schwierigkeiten der früheren („halbklassischen“) Quantentheorie an⁵⁰⁾, die den Schluß nahelegen, „daß zwar zweifellos die Grundpostulate der Quantentheorie und das Bohrsche Korrespondenzprinzip, denen wir ja fast allen Aufschluß über die Struktur der Atome verdanken, schon eine sinngemäße Beschreibung der Erfahrung darstellen, daß aber die speziellen Rechenregeln der bisherigen Theorie, die zur Deutung der Balmerserie geführt hatten, noch nicht die richtige Darstellung der Gesetzmäßigkeiten des Atombaus enthalten können“⁵¹⁾. Wir zitieren weiter die Stelle, wo Heisenberg das Programm seiner Theorie mit größter Deutlichkeit ausspricht (l. c.): „Wenn man mit Bohr die Annahme macht, daß die Balmerserie den einer periodischen Bewegung eines Elektrons entsprechenden Strahlungsvorgang repräsentiert, so stößt man auf die bekannte grundsätzliche Schwierigkeit, daß das Spektrum jeder beliebigen periodischen Bewegung ein Spektrum äquidistanter Linien sein muß (alle Frequenzen sind als harmonische Obertöne ganzzahlige Vielfache einer Grundfrequenz), während die Balmerserie eine Linienfolge mit Häufung der Linien an einer endlichen Grenze darstellt. Anscheinend kann man dieser Schwierigkeit nur auf zweierlei Weise entgehen: entweder nimmt man an, daß das Strahlungsspektrum nichts mit dem mathematischen Spektrum der Bewegung des Elektrons im Atom zu tun habe, oder aber, man verläßt die Gesetze der klassischen Kinematik bei der Deutung der Atomprobleme. Die erstere Alternative scheint kaum möglich im Hinblick auf die großen Erfolge, welche die klassische Strahlungstheorie bei der Beschreibung optischer Phänomene erzielt hat. Die zweite Alternative führt zum Problem, die wirklichen Gesetze der quantentheoretischen Kinematik aus den Erfahrungen abzuleiten; dieses Problem ist der Gegenstand der hier darzustellenden Theorie.“

Diejenigen Größen nun, welche im Bereich des atomaren Geschehens einer unmittelbaren Erfahrung zugänglich sind, sind außer den Strahlungsgrößen, den Frequenzen und Intensitäten der Spektrallinien, vor allem die Energiestufen der Atome (und Moleküle), die in den Elektronenstoßversuchen von J. Franck und P. Hertz direkt experimentell ermittelt werden. Bei Beschränkung allein auf diese Daten als Bausteine seiner Theorie gelingt es Heisenberg, die Schwierigkeiten der früheren Theorie zu über-

winden und eine in sich abgeschlossene Theorie zu schaffen, an deren formalem Ausbau vor allem auch Born und Jordan⁵²⁾ sowie Dirac⁵²⁾ mitgewirkt haben. Der charakteristischste Zug dieser Theorie ist der grundsätzliche Verzicht auf anschauliche Bilder wie die streng determinierten Elektronenbahnen der früheren Atommodelle. Die Abwendung von einem anschaulichen Modell, welche Heisenberg als erster gefordert und in seiner „Matrizenmechanik“ durchgeführt hat, ist zugleich der charakteristischste Zug der neuen „Quantenmechanik“ überhaupt geworden. Nur müssen wir hinzufügen, daß die ursprüngliche Beschränkung und Starrheit der Theorie, welche in der Auszeichnung der Energie (und damit nach dem $h\nu$ -Prinzip auch der Strahlungsgrößen) als „exakt“ meßbaren Größen liegt, durch die spätere Dirac-Jordansche „Transformationstheorie“⁴⁶⁾ überwunden worden ist. Die Auszeichnung der Energie ist aber für die Wellenmechanik in der Schrödingerschen Form (die Wellengleichung entspricht der Hamiltonschen Gleichung $H(p, q) = W$ der klassischen Mechanik) ebenso charakteristisch wie für die ursprüngliche Matrizenmechanik, so daß der im folgenden zu führende Nachweis der mathematischen Äquivalenz beider einen (allerdings besonders wichtigen) Sonderfall der Äquivalenz der Formulierung der Gesetze der Quantenmechanik mittels Matrizen (q -Zahlen) einerseits, Differentialgleichungen andererseits darstellt.

2. Wir wollen nunmehr die Grundzüge der Matrizenmechanik in Kürze entwickeln, wobei wir uns einer Darstellung von Heisenberg⁵¹⁾ eng anschließen. In der klassischen Theorie wird die periodische Bewegung eines Elektrons dargestellt durch eine Fourier-Reihe:

$$x(t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} x_r \cdot e^{2\pi i r \nu t}. \quad (1)$$

Dabei setzen wir der Einfachheit halber den Fall einer eindimensionalen Bewegung voraus. ν ist die Grundfrequenz der Bewegung, τ die Ordnung einer Oberschwingung. Das klassisch gestrahlte Spektrum besteht also aus einer nach der Seite der kurzen Wellenlängen unbegrenzten Folgenfolge mit dem konstanten Linienabstand ν und Intensitäten proportional $|x_r|^2$. Es kann also in diesem Falle die Gesamtheit der Größen

$$x_r \cdot e^{2\pi i r \nu t} \quad (2)$$

als Zusammenfassung der spektralen Erfahrung über der Kinematik des Elektrons angesehen werden. Für die wirklichen Atomspektren gilt dagegen als grundlegende Erfahrungstatsache das Rydberg-Ritzsche Kombinationsprinzip, das besagt, daß jede Frequenz $\nu(n, m)$ des be-

obachteten Spektrums als Differenz zweier „Terme“ T_n und T_m dargestellt werden kann und daß umgekehrt jede Differenz aus der Gesamtheit der Terme als Frequenz einer beobachteten Spektrallinie auftreten kann, daß also gilt:

$$\left. \begin{aligned} \nu(n, m) &= T_n - T_m, \\ \nu(n, k) + \nu(k, m) &= \nu(n, m) \end{aligned} \right\}. \quad (3)$$

Daher ersetzt Heisenberg die Gesamtheit der Größen (2) durch die Gesamtheit der Größen

$$x(n, m) e^{2\pi i \nu(n, m) t}, \quad (4)$$

welche die Bewegung des Elektrons repräsentieren soll. Eine Zusammenfassung der letzteren Größen (4) zu einer Summe analog (1) ist jetzt aber nicht mehr sinnvoll. Hingegen kann die Gesamtheit der Größen (4) in symbolischer Weise zu einer einzigen Größe, einer „Matrix“, vereinigt werden, die wir mit x bezeichnen. Wir schreiben:

$$x = \{x(n, m) e^{2\pi i \nu(n, m) t}\}. \quad (5)$$

Da $x(t)$ in der Fourier-Reihe (1) eine reelle Größe bedeuten soll, so muß $x_{-r} = \bar{x}_r$ sein; entsprechend wird man für die „Matrixelemente“ fordern:

$$x(m, n) = \bar{x}(n, m). \quad (6)$$

Da ferner nach (3) $\nu(m, n) = -\nu(n, m)$, so ist die Matrix (5) „hermitisch“, d. h. Elemente, welche durch Vertauschung der Indices n, m auseinander hervorgehen, sind konjugiert komplex. Mit Hilfe solcher hermitischen Matrizen lassen sich nun die für Atomsysteme gültigen Gesetze in weitgehender formaler Analogie zur klassischen Mechanik formulieren.

Man wird nun zunächst fragen: was hat man unter $x + y$ und $x \cdot y$ zu verstehen, wenn die Größen x und y durch (5) bzw. durch

$$y = \{y(n, m) e^{2\pi i \nu(n, m) t}\} \quad (7)$$

definiert sind. Es wird also ausdrücklich vorausgesetzt, daß für x und y das gleiche Termssystem zugrunde gelegt wird. Die Antwort, die Heisenberg auf diese Fragen gegeben hat, lautet:

$$x + y = \{[x(n, m) + y(n, m)] \cdot e^{2\pi i \nu(n, m) t}\}, \quad (8)$$

$$x \cdot y = \left\{ \sum_k x(n, k) y(k, m) \cdot e^{2\pi i \nu(n, m) t} \right\}. \quad (9)$$

Die erste Beziehung (8) ist unmittelbar einleuchtend. Die zweite wird korrespondenzmäßig verständlich, wenn man das Produkt zweier Fourier-Reihen für x und y gleicher Periodizität zum Vergleich heranzieht; es ist nämlich:

$$x \cdot y = \sum_n \sum_r x_r y_r e^{2\pi i (r + s) \nu t} = \sum_k C_k e^{2\pi i k \nu t},$$

wobei

$$C_k = \sum_{\mu} x_{\mu} \cdot y_{k-\mu}.$$

C_k ist also eine Summe von Produkten von Gliedern, wobei das Produkt der zugehörigen Exponentialfaktoren für jedes Gliederpaar $e^{2\pi i k \nu t}$ ergibt. Das Entsprechende gilt für die Summe in (9), da wegen (3) $e^{2\pi i \nu(nk)t} \cdot e^{2\pi i \nu(km)t} = e^{2\pi i \nu(nm)t}$ wird. — Da sich demnach bei der Addition und Multiplikation von Matrizen keine neuen Frequenzen ergeben, so können die Exponentialfaktoren nach Festlegung des Termsystems förmlich auch weggelassen werden.

3. Die durch Korrespondenzbetrachtungen erschlossenen Beziehungen (8) und (9) stimmen nun mit den Regeln, nach welchen in der Mathematik die Elemente der als „Matrizen“ bezeichneten Größen bei den Operationen der „Addition“ und „Multiplikation“ miteinander verknüpft werden, genau überein, was die oben eingeführte Benennung „Matrizen“ erst rechtfertigt. Es lassen sich daher die für Matrizen gültigen Rechenregeln ohne weiteres auf die quantenmechanischen Größen übertragen. Für die Multiplikation gilt somit das distributive und assoziative Gesetz:

$$z(x+y) = zx + zy \quad (10)$$

$$(xy)z = x(yz); \quad (11)$$

dagegen gilt im allgemeinen nicht das kommutative Gesetz; es ist also im allgemeinen $xy \neq yx$ (zwei quantentheoretische Größen a und b für welche speziell $ab - ba = 0$ ist, werden „vertauschbar“ genannt). Weiterhin läßt sich mit Hilfe von Addition und Multiplikation eine „Matrixfunktion“ $f(x, y, z, \dots)$ definieren, sofern diese in der Gestalt einer Potenzreihe nach $x, y, z, \dots$ gegeben ist*) und dabei die Reihenfolge der Faktoren in jedem Summanden eindeutig festgelegt ist**). Die eindeutige Festlegung der Reihenfolge der Faktoren in Ausdrücken, welche in Analogie zur klassischen Theorie zu bilden sind (z. B. Hamiltonsche Funktion), ist jedoch noch ein besonderes Problem (vgl. hierzu Anm. 3, S. 164). Die Gesetze der Differentiation einer Matrixfunktion nach einem ihrer Argumente sind implizite in den Regeln enthal-

*) Auf die Frage der Konvergenz nicht abbrechender Potenzreihen gehen wir nicht ein, Einzelheiten der Bezeichnung sind wohl verständlich; es bedeutet z. B.: $x^2 = x \cdot x$, $x^3 = x \cdot x \cdot x$ usw.

**) Eine weitere Möglichkeit, Matrixfunktionen zu definieren, besteht darin, für sie eine Funktionalgleichung anzugeben; so kann z. B. x^{-1} durch $xf(x) = 1$ definiert werden (vgl. (13)).

ten:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= 1, \\ \frac{\partial y}{\partial x} &= 0, \text{ wenn } y \text{ unabhängig von } x, \\ \frac{\partial(f+g)}{\partial x} &= \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial x}, \\ \frac{\partial(fg)}{\partial x} &= f \frac{\partial g}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial x} g. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Dabei bedeutet die „Einheitsmatrix“ $\mathbf{1} = (\mathbf{1}(nm))$ diejenige Matrix, bei der alle nicht-diagonalen Glieder $n \neq m$ verschwinden und alle diagonalen $n = m$ gleich 1 sind; also

$$\mathbf{1}(nm) = \begin{cases} 1 & \text{für } n = m \\ 0 & \text{für } n \neq m. \end{cases} \quad (13)$$

(Aus den Rechenregeln (12) ergibt sich z. B. in formaler Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Analysis

$$\frac{dx^a}{dx} = ax^{a-1} \quad \text{und} \quad \frac{\partial(xy)}{\partial x} = y;$$

dagegen existiert wegen der Nicht-Kommutativität der Multiplikation kein Analogon zu der Formel der impliziten Differentiation:

$$\frac{df[y(x)]}{dx} = \frac{df}{dy} \cdot \frac{dy}{dx}.$$

Zeitliche Ableitung einer Matrix: Sei eine quantentheoretische Größe z

$$z = \{z(nm) e^{2\pi i \nu(nm)t}\}$$

gegeben, so bietet sich als nächstliegende

Definition der zeitlichen Ableitung $\dot{z} = \frac{dz}{dt}$

die Gesamtheit der Größen

$$\dot{z} = \{2\pi i \nu(nm) z(nm) \cdot e^{2\pi i \nu(nm)t}\} \quad (14)$$

dar, oder kurz:

$$\dot{z} = \{2\pi i \nu(nm) z(nm)\}. \quad (14')$$

Führt man eine „Diagonalmatrix“ $W = \{W(nm)\}$ ein („Energiamatrix“, s. unten), welche definiert ist durch

$$W(nm) = \begin{cases} hT_n = W_n & \text{für } n = m \\ 0 & \text{für } n \neq m, \end{cases} \quad (15)$$

so kann man statt (14') mit Rücksicht auf (3) auch schreiben:

$$\dot{z}(nm) = \frac{2\pi i}{h} (W_n - W_m) z(nm),$$

oder, wie sich bei Anwendung der Matrizen-Multiplikationsregel ergibt:

$$\dot{z} = \frac{2\pi i}{h} (Wz - zW). \quad (16)$$

Damit sind die grundlegenden Definitionen der Matrix-Operationen abgeschlossen.

4. In der klassischen Mechanik genügt zur Charakterisierung eines mechanischen Problems die Angabe der Hamiltonschen Funktion $H(p, q)$. Die Bewegungsgleichungen lauten dann:

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}. \quad (17)$$

Nachdem wir zeitliche und partielle Differentialquotienten von Matrizen definiert haben, scheint es als die einfachste Annahme, diese Gleichungen direkt in die Quantenmechanik zu übernehmen, wobei nur alle Größen als Matrizen aufzufassen sind. Aber hierbei tritt sofort die Schwierigkeit auf, daß das Produkt $p q$ nicht kommutativ ist. Die hier klaffende Lücke kann nur durch Einführung eines fundamentalen Axioms überbrückt werden, durch welches die Eindeutigkeit der Lösung des mechanischen Problems erst gewährleistet wird. Das Axiom besagt (Born, Heisenberg und Jordan): Sind für ein System von mehreren Freiheitsgraden p_i und q_i im Sinne der gewöhnlichen Mechanik kanonisch konjugierte Impuls- und Lagekoordinaten, so gelten für die entsprechenden quantentheoretischen Größen die als „Vertauschungsrelationen“ bezeichneten Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} p_i p_j - p_j p_i &= 0, \\ q_i q_j - q_j q_i &= 0, \\ p_i q_j - q_j p_i &= \begin{cases} \frac{h}{2\pi i} & \text{für } i=j, \\ 0 & \text{für } i \neq j. \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Durch diese Gleichungen geht die Plancksche Konstante h , das Charakteristikum der Quantentheorie, unmittelbar in die Grundlagen der Theorie ein.

Wir können hier auf die subtilen Überlegungen, welche zur Aufstellung der Gleichungen (18) geführt haben, nicht eingehen und wollen nur erwähnen, daß diese einerseits mit dem Bohrschen Korrespondenzprinzip eng zusammenhängen, andererseits den „Quantenbedingungen“ der früheren Theorie entsprechen, die als besondere „Zusatzbedingungen“ für die Auswahl der diskreten stationären Zustände zu den dynamischen Bewegungsgleichungen hinzutreten.

Aus den Vertauschungsrelationen läßt sich leicht der Satz herleiten: Ist f eine (in einer Potenzreihe entwickelbare) Funktion der p_i und q_i , so gibt:

$$\left. \begin{aligned} p_i f - f p_i &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial f}{\partial q_i}, \\ q_i f - f q_i &= -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial f}{\partial p_i}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Mittels (16) und (19) lassen sich die Hamilton-

schen Gleichungen (17) schreiben:

$$\left. \begin{aligned} W q_i - q_i W &= H q_i - q_i H \\ W p_i - p_i W &= H p_i - p_i H \end{aligned} \right\} \quad (17a)$$

oder:

$$\begin{aligned} (W - H) q_i - q_i (W - H) &= 0 \\ (W - H) p_i - p_i (W - H) &= 0. \end{aligned}$$

Eine Überlegung, welche dem Beweis von (19) analog ist, ergibt dann, daß für eine beliebige Funktion $f(p, q)$ gilt:

$$(W - H)f - f(W - H) = 0,$$

also insbesondere

$$(W - H)H - H(W - H) = WH - HW = 0,$$

oder, vgl. (16):

$$\dot{H} = 0. \quad (20)$$

Hierin spricht sich der Energieerhaltungssatz (für ein abgeschlossenes System) in der Quantenmechanik aus. (20) ist äquivalent mit der Aussage, daß H eine Diagonalmatrix ist. Dies bedeutet die Existenz einer Folge von stationären Zuständen, was bekanntlich eines der Grundpostulate der Quantentheorie ausmacht. Für die Matrixelemente von H ergibt sich etwa aus der ersten der Gleichungen (17a)

$$\begin{aligned} (W(nn) - W(mm)) q(nm) \\ = (H(nn) - H(mm)) q(nm); \end{aligned}$$

oder:

$$W(nn) - W(mm) = H(nn) - H(mm).$$

Es gilt somit auch das zweite Postulat der Quantentheorie, die Bohrsche Frequenzbedingung

$$\nu(nm) = \frac{H(nn) - H(mm)}{h} \quad (21)$$

und es kann

$$H(p, q) = W \quad (22)$$

gesetzt werden.

Die Lösung eines mechanischen Problems besteht demnach in der Matrizenmechanik darin, bei einer vorgegebenen Hamiltonschen Funktion $H(p, q)$ solche Matrizen p_i und q_i zu finden, welche die Vertauschungsrelationen erfüllen (18) und zugleich H zu einer Diagonalmatrix machen (Gl. (22)).

Es gilt aber auch umgekehrt, daß die Vertauschungsrelationen (18) und die Forderung (22), daß H eine Diagonalmatrix sein soll, aus deren Elementen sich die Frequenzen $\nu(nm)$ gemäß der Bohrschen Frequenzbedingung bestimmen, die kanonischen Gleichungen (17) zur Folge haben. Dies erkennt man unmittelbar daraus, daß dann die Größen $H p_i - p_i H$ und $H q_i - q_i H$ einerseits nach (16) als zeitliche

Differentialquotienten von p_i bzw. q_i , andererseits nach (19) als partielle Differentialgleichungen von H nach q_i bzw. p_i gedeutet werden können. Es sind somit in den Gln. (18), (21) und (22) die Postulate der Matrizenmechanik vollständig enthalten, woran wir im folgenden bei dem Nachweis der mathematischen Äquivalenz von Wellen- und Matrizenmechanik anknüpfen werden.

5. Wir zeigen nunmehr, wie sich der Zusammenhang zwischen Wellen- und Matrizenmechanik durch einfache mathematische Zuordnungen herstellen läßt.

Es sei $u_1, u_2, \dots, u_n, \dots$ ein vollständiges, normiertes, orthogonales Funktionensystem in den Koordinaten $q_1, q_2, \dots, q_f$, so daß gilt:

$$\int u_n \tilde{u}_m d\tau = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq m \\ 1 & \text{für } n = m, \end{cases} \quad (23)$$

wobei die Integrale über ein „Grundgebiet“, den physikalisch „sinnvollen“ Bereich der Variablen $q_1, \dots, q_f$, zu erstrecken sind. ($d\tau$ bedeute hier, wodurch sich die Formeln vereinfachen, das „rational“ zu bestimmende Volumelement $\varrho dq_1 \cdot dq_2 \dots dq_f$, wobei ϱ die Bedeutung von I, § 4, 3, Gln. (12a) und (12b) besitzt). Dann kann nach I, § 4, 1 eine beliebige (minimalen Bedingungen unterworfen) Funktion $f(q)$ der unabhängig Veränderlichen $q_1, \dots, q_f$ nach den u_n entwickelt werden:

$$f(q) = \sum_n a_n u_n, \quad (24)$$

wobei die a_n durch

$$a_n = \int f(q) \tilde{u}_n d\tau \quad (25)$$

bestimmt sind.

Es lassen sich nun mit Hilfe des Funktionensystems u_n hermitesche Matrizen p_i und q_i konstruieren, für welche sich zeigen läßt, daß sie den Vertauschungsrelationen (18) genügen. Der Ansatz für die Elemente der Matrix q_i lautet:

$$q_i(nm) = \int q_i \tilde{u}_n u_m d\tau. \quad (26)$$

was nach (24), (25) gleichbedeutend ist mit

$$q_i u_m = \sum_n q_i(nm) u_n. \quad (26')$$

Es ergibt sich dann zunächst, daß die Matrixelemente des Produkts $q_i q_j$ durch

$$(q_i q_j)(nm) = \int q_i q_j \tilde{u}_n u_m d\tau \quad (27)$$

gegeben sind. In der Tat gilt unter dieser Annahme einerseits

$$q_i q_j u_m = \sum_n (q_i q_j)(nm) u_n,$$

andererseits aber mit Rücksicht auf (26) und (26'):

$$\begin{aligned} q_i q_j u_m &= \sum_k q_i q_j(km) u_k \\ &= \sum_n \sum_k q_i(nk) q_j(km) u_n. \end{aligned} \quad (27')$$

Der Vergleich der Koeffizienten beider Entwicklungen zeigt dann, daß

$$(q_i q_j)(nm) = \sum_k q_i(nk) q_j(km)$$

ist, was mit der Matrizenmultiplikationsregel (9) übereinstimmt. Es geht aber aus der Darstellung (27) unmittelbar hervor, daß die Matrizen q_i, q_j untereinander „vertauschbar“ sind, so daß also die erste der Vertauschungsrelationen (18) erfüllt ist.

Durch Verallgemeinerung der eben durchgeführten Überlegung ergibt sich weiter: Ist die Matrixfunktion $f(q)$ eine endliche Potenzsumme allein der q , so lassen sich ihre Matrixelemente $f(nm)$ darstellen durch

$$f(nm) = \int f(q) \tilde{u}_n u_m d\tau, \quad (28)$$

($f(q)$ rechterhand im Sinne der gewöhnlichen Analysis), was gleichbedeutend ist mit

$$f(q) u_m = \sum_n f(nm) u_n. \quad (28')$$

Diese Darstellung läßt sich im Prinzip auch auf solche Funktionen ausdehnen, welche durch unendliche Reihen definiert sind, wenigstens solange die dabei auftretenden Integrale konvergieren.

Der Ansatz für die Elemente der Impulsmatrix p_i lautet ferner:

$$p_i(nm) = \frac{h}{2\pi i} \int \tilde{u}_n \frac{du_m}{dq_i} d\tau, \quad (29)$$

was gleichbedeutend ist mit:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{du_m}{dq_i} = \sum_n p_i(nm) u_n. \quad (29')$$

Für die Elemente der Matrix $p_i p_j$ ergibt sich dann die Darstellung

$$(p_i p_j)(nm) = \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \int \tilde{u}_n \frac{d^2 u_m}{dq_i dq_j} d\tau, \quad (30)$$

wie aus der doppelten Entwicklung

$$\begin{aligned} \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \frac{d^2 u_m}{dq_i dq_j} &= \sum_n (p_i p_j)(nm) u_n \\ &= \sum_n \sum_k p_i(nk) p_j(km) u_n. \end{aligned} \quad (30')$$

hervorgeht. Aus (30) folgt unmittelbar die Vertauschbarkeit der p_i, p_j untereinander.

Es bleibt noch übrig, zu untersuchen, wie sich das Matrixprodukt $p_i q_j$ gegen Vertauschung der Faktoren verhält. Aus (26') und (29') entnimmt man, daß

$$\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i} (q_j u_m) &= \sum_k q_j p_i(k, m) u_k \\ &= \sum_n \sum_k q_j(n, k) p_i(k, m) u_n, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i} q_j \frac{\partial u_m}{\partial q_i} &= \sum_k q_j(k, m) \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial u_k}{\partial q_i} \\ &= \sum_n \sum_k p_i(n, k) q_j(k, m) u_n. \end{aligned}$$

Das durch n, m bezeichnete Element der Matrixdifferenz $p_i q_j - q_j p_i$ wird daher, vgl. (24), (25), gegeben durch

$$\frac{h}{2\pi i} \int \left\{ \frac{\partial (q_j u_m)}{\partial q_i} - q_j \frac{\partial u_m}{\partial q_i} \right\} \tilde{u}_m d\tau.$$

Ist nun $i \neq j$, so verschwindet der Integrant identisch, wie sich beim Ausdifferenzieren des ersten Gliedes sofort ergibt. Für $i = j$ erhält man dagegen mit Rücksicht auf (23)

$$\frac{h}{2\pi i} \int u_m \tilde{u}_n d\tau = \frac{h}{2\pi i} \delta_{nm}.$$

Damit ist in der Tat gezeigt, daß durch die Ansätze (26), (29) den Vertauschungsrelationen (18) Genüge geleistet wird.

Wir haben bisher die Wahl des orthogonalen Funktionensystems der u_n offengelassen. Diese Willkür verschwindet, wenn wir verlangen, daß die durch (26), (29) definierten Matrizen p_i, q_i die Hamiltonsche Funktion $H(p, q)$ gemäß der Forderung (22) zu einer Diagonalmatrix machen. Wir wollen diese Überlegung hier nur für das Beispiel eines frei beweglichen, Potentialkräften unterworfenen Massenpunktes (Masse μ) durchführen (die Überlegung ließe sich leicht auf allgemeinere Fälle ausdehnen). Die Hamiltonsche Funktion setze sich also additiv aus einem kinetischen und einem potentiellen, nur von Lagekoordinaten abhängigen Term zusammen. Bei Benutzung Cartesischer Koordinaten — wir ersetzen q_i durch x, y, z ; p_i durch p_x, p_y, p_z — soll dann laut (22) und in Analogie zur klassischen (nicht-relativistischen) Dynamik die Matrixgleichung bestehen:

$$H = \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) = W; \quad (31)$$

dies erfordert die Erfüllung der ∞^2 Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\mu} \sum_k \{ p_x(n, k) p_x(k, m) + p_y(n, k) p_y(k, m) \\ + p_z(n, k) p_z(k, m) \} + V(n, m) = W_n \delta_{nm}. \end{aligned} \quad (31')$$

Multipliziert man jede dieser Gleichungen mit u_n und summiert über alle n , so erhält man mit Rücksicht auf (28'), (30') und die Definition von δ_{nm} die Schrödingersche Wellengleichung (33), Abschnitt I, § 3 (bei geringfügig modifizierter Bezeichnung):

$$\frac{1}{2\mu} \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \left\{ \frac{\partial^2 u_m}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_m}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_m}{\partial z^2} \right\} + V(x, y, z) u_m = W_m u_m. \quad (32)$$

Die „natürlichen“ Randbedingungen entsprechenden Eigenfunktionen u_m der Differentialgleichung (32) (s. Anm. 1), haben aber nach allgemeinen Sätzen gerade die oben vorausgesetzten Eigenschaften der Orthogonalität und Vollständigkeit, so daß demnach die Matrixgleichungen (18) und (22) durch das Eigenfunktionenproblem (32) in Verbindung mit den Ansätzen (26) und (29) gelöst werden. Die in (31') gleichfalls noch unbekannten Diagonalelemente W_n der Energiematrix W ergeben sich simultan als die zugehörigen Eigenwerte der Differentialgleichung, aus welchen gemäß (21) weiterhin die quantentheoretischen Frequenzen $\nu(n, m)$ hervorgehen. Damit ist das quantenmechanische Problem hinsichtlich der im Sinne Heisenbergs prinzipiell beobachtbaren Daten vollständig gelöst und zugleich die mathematische Äquivalenz zwischen Wellen- und Matrizenmechanik (für einen hinreichend allgemeinen Spezialfall) erwiesen.

Auf diesem eigenartigen Wege findet man, ausgehend von der Darstellung der quantenmechanischen Gesetze durch Matrizen, die Schrödingersche Differentialgleichung wieder, welche der Wellenmechanik zugrunde liegt.

Anmerkung. Vorstehend sind noch einige ergänzende Bemerkungen hinzuzufügen:

1. Bezüglich der Randbedingungen werden wir mit Schrödinger annehmen, daß sich für ein vorgegebenes Problem stets gewisse Randbedingungen als die „natürlichen“ darbieten; so z. B. im Falle, daß sich der physikalische Variablenbereich ins Unendliche erstreckt (wie etwa bei endlichen Kräften unterworfenen Massenpunkten) die Forderung der Eindeutigkeit und des Endlichbleibens der Schrödingerschen Funktion im Unendlichen. Es scheint jedoch prinzipiell nicht ausgeschlossen, daß die Wahl der Randbedingungen unter Umständen (z. B. beim Rotator!) zweifelhaft sein könnte und somit die Lösung der Matrixgleichungen nicht mehr eindeutig ist.

2) Aus der im Text gegebenen Herleitung der Schrödingerschen Gl. (32) geht (unabhängig von den Betrachtungen in Abschn. I) leicht hervor, daß man, die Zuordnungen (26) und (29) als gegeben vorausgesetzt, zur Wellengleichung formal dadurch gelangt, daß man die Impulsgröße p_i durch den

Operator $\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_i}$ ersetzt, hiermit in die klassische Hamiltonsche Gleichung $H(p, q) = W$ eingeht und die so entstehende Operatorgleichung auf u anwendet [s. Abschn. I, Gl. (34). S. 95]. Bei dieser

Symbolik ergibt sich z. B. die Nichtkommutativität der Matrixprodukte $\hat{p}_i q_i$ und $q_i \hat{p}_i$ formal einfach als eine Folge der gewöhnlichen Regeln für die Differentiation eines Produktes: es ist, unter f eine beliebige Funktion der q_i verstanden,

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i} (q_i f) - q_i \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial f}{\partial q_i} = \frac{h}{2\pi i} f,$$

oder in symbolischer Schreibweise:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i} q_i \dots - q_i \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i} \dots = \frac{h}{2\pi i} \dots$$

Von hier aus ergibt sich sogar erst eine allgemeine und strengere Begründung für die in Abschn. I, § 3 u. § 5 angewandte symbolische Darstellung der Wellen- oder Schwingungsgleichung (z. B. für das relativistische Elektron)⁵³.

3. Bei der matrizenmäßigen Darstellung der Quantenmechanik hat man mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß die quantentheoretische Hamiltonsche Funktion $H(\hat{p}, q)$ durch die Analogie zur entsprechenden klassischen Funktion nicht eindeutig bestimmt wird. Es ist z. B. zunächst unentschieden, ob man das klassische $q \hat{p}^2$ quantentheoretisch durch $q \hat{p}^2$ oder $\hat{p} q \hat{p}$ oder $\hat{p}^2 q$ oder kompliziertere Bildungen zu ersetzen hat („Symmetrisierung“). In der Wellenmechanik besteht eine derartige Schwierigkeit wenigstens für den nicht-relativistischen Massenpunkt nicht. Daher läßt sich wegen der mathematischen Abbildbarkeit der Matrizenmechanik auf die Wellenmechanik und umgekehrt die genannte Schwierigkeit in diesem Falle auch in der Matrizenmechanik beseitigen.

Ein Beispiel möge dies näher erläutern. Die Hamiltonsche Funktion eines freibeweglichen, Potentialkräften unterworfenen Massenpunktes hat in der klassischen Theorie bei Benutzung von Polarkoordinaten r, θ, φ die Gestalt:

$$H = \frac{1}{2m} \left\{ \hat{p}_r^2 + \frac{1}{r^2} \hat{p}_\theta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \hat{p}_\varphi^2 \right\} + V(r, \theta, \varphi)$$

Die zugehörige Wellengleichung lautet, wie sich durch Umrechnen der ursprünglich in cartesischen Koordinaten angesetzten Wellengleichung eindeutig ergibt:

$$\frac{1}{2m} \left\{ \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} u + (V - W) u = 0.$$

Der Vergleich der beiden Ausdrücke zeigt, daß das klassische $\hat{p}_r^2$ nicht durch die Matrix $\hat{p}_r^2$, sondern durch $\frac{1}{r^2} \hat{p}_r r^2 \hat{p}_r$ zu ersetzen ist (und entsprechend für das folgende Glied). Diesem Verfahren liegt die plausible Annahme zugrunde, daß die Gestalt der Hamilton-Funktion des Massenpunktes in cartesischen Koordinaten unverändert in die Quantenmechanik übernommen werden kann. Eine allgemeine Regel der „Symmetrisierung“ von Matrizen ist von H. Weyl⁵⁴) angegeben worden.

Literaturverzeichnis.

Einleitung.

- 1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905.
- 2) A. Einstein, Phys. Zeitschr. **18**, 121, 1917.
- 3) Vgl. hierzu z. B. G. Wentzel, Phys. Zeitschr. **26**, 436, 1925.

- 4) L. de Broglie, Annales d. Phys. (10), **3**, 22, 1925 (Théses). — Deutsche Übersetzung: „Untersuchungen zur Quantentheorie“, Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig, 1927.
- 5) J. C. Davisson und L. H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705, 1927; G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. A. **117**, 600, 1928; E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 981, 1928; Zeitschr. f. Phys. **52**, 8, 1928; S. Kikuchi, Jap. J. Phys. **5**, 83, 1928; vgl. hierzu auch E. Rupp, Naturw. **17**, 174, 1929. R. Wierl, bisher nicht veröffentlicht.

I. Abschnitt.

- 6) Vgl. hierzu F. Klein, Vorles. über die Entwicklung der Mathematik im 19. Jahrhundert, Grundlehren der mathem. Wiss., Berlin (Springer) 1926, insbes. Kap. 5.
- 7) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., Braunschweig 1922, Kap. 2, § 3 sowie Anhang 7; ferner M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, Berlin 1925, Kap. 2.
- 8) L. Brillouin, Journ. de Phys. **7**, 353, 1926. G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **38**, 518, 1926.
- 9) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 1926 (I. Mitteilung); **79**, 489, 1926 (II. Mitteilung); **80**, 437, 1926 (III. Mitteilung); **81**, 109, 1926 (IV. Mitteilung); diese Arbeiten sind u. a. abgedruckt in den „Abhandlungen zur Wellenmechanik“, Leipzig 1928, 2. Aufl.
- 10) P. Debye, Ann. d. Phys. **53**, 257, 1917, sowie A. Sommerfeld und J. Runge, Ann. d. Phys. **35**, 290, 1911.
- 11) H. Weyl, Math. Ann. **68**, 220, 1910 und Gött. Nachr. 1910. Vgl. auch E. Fues, Ann. d. Phys. **81**, 281, 1926, insbes. § 3.
- 12) Vgl. Enzykl. d. math. Wiss. II, A 7c, Artikel von A. Sommerfeld.
- 13) E. Schrödinger, IV. Mitt. (vgl. Zit. 9). W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **40**, 117, 1927. O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **41**, 407, 1927.
- 14) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **117**, 610, 1928; **118**, 351, 1928; vgl. auch „Quantentheorie und Chemie“, Leipziger Vorträge, Leipzig 1928, S. 85.
- 15) E. G. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, 953, 1925; Nature **117**, 264, 1926.

II. Abschnitt.

- 16) E. Schrödinger, Mitt. I und II (Zit. 9). Vgl. zu diesem Abschnitt vor allem A. Sommerfeld, „Atombau“, Wellenmechanischer Ergänzungsband, Braunschweig 1929, dessen Darstellung wir uns eng anschließen (Polynom-methode).
- 17) W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **48**, 11, 1928; C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. A, **118**, 654, 1928; Vgl. hierzu auch W. Heisenberg und P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **37**, 263, 1926.
- 18) G. Hansen, Ann. d. Phys. **78**, 558, 1925.

III. Abschnitt.

- 19) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **112**, 661, 1926, § 5.
- 20) E. Schrödinger, III. Mitteilung, §§ 3 und 5 (Zit. 9).
- 21) J. Waller, Zeitschr. f. Phys. **38**, 635, 1927; G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **38**, 518, 1927; s. auch A. Sommerfeld, „Ergänzungsband“, Kap. 2, § 2.

- 22) H. Rausch v. Trautenberg und R. Gebauer, Zeitschr. f. Phys. **54**, 307, 1929. Vgl. auch den Vortrag von H. Rausch v. Trautenberg auf der Prager Naturforschervers. 1929.
- 23) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **38**, 411, 1926; **41**, 293, 1926.
- 24) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **39**, 499, 1926.
- 25) W. Kellner, Zeitschr. f. Phys. **44**, 91, 1927 (s. auch S. 110).
- 26) E. A. Hylleraas, Zeitschr. f. Phys. **54**, 347, 1929.
- 27) E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **40**, 492 u. 883, 1926.
- 28) Th. Lyman, Astr. Journ. **60**, 1, 1924.
- 29) W. Heitler u. F. London, Zeitschr. f. Phys. **44**, 455, 1927.
- 30) Y. Sugiura, Zeitschr. f. Phys. **45**, 484, 1927.
- 31) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **41**, 239, 1927; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **112**, 661, 1926. — Vgl. hierzu auch die Arbeiten, welche das Mehrkörperproblem unter gruppentheor. Gesichtspunkten behandeln: E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **40**, 492 u. 883, 1927; **43**, 624, 1928; **45**, 601, 1928; P. Jordan und O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **45**, 751, 1927; H. Weyl, Zeitschr. f. Phys. **46**, 1, 1928; W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **46**, 47, 1928; J. v. Neumann und E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **47**, 203, 1928; **49**, 73, 1928.
- 32) F. London, Zeitschr. f. Phys. **46**, 455, 1928; **50**, 24, 1928; W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **47**, 835, 1928.

IV. Abschnitt.

- 33) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 754, 1926 (der dort gemachte Ansatz für die Ladungsdichte: Realteil von $\psi \frac{d\bar{\psi}}{dt}$ wird in der IV. Mitteilung durch $\psi \bar{\psi}$ ersetzt); vgl. auch Ann. d. Phys. **82**, 265, 1927.
- 34) Vgl. O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **41**, 407, 1927.
- 35) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **114**, 243, 1927.
- 36) Vgl. L. S. Ornstein und H. C. Burger, Zeitschr. f. Phys. **29**, 241, 1924; W. C. Geel, Zeitschr. f. Phys. **33**, 836, 1925; H. Hönl, Zeitschr. f. Phys. **31**, 340, 1924; R. de L. Kronig, Zeitschr. f. Phys. **31**, 885, 1925.
- 37) E. Schrödinger, IV. Mitteilung, S. 148 (Zit. 9).
- 38) Vgl. P. Jordan und O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **45**, 751, 1927; P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **45**, 766, 1927;

P. Jordan u. E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **47**, 631, 1928;
W. Heisenberg u. W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **56**, 1, 1929.

V. Abschnitt.

- 39) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **43**, 172, 1927.
- 40) E. C. Kennard, Zeitschr. f. Phys. **44**, 326, 1927; C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. A, **117**, 258, 1927.
- 41) Vgl. J. W. Gibbs, Elem. Grundlagen der Statistischen Mechanik, Leipzig 1905, Kap. 1.
- 42) P. Ehrenfest, Zeitschr. f. Phys. **45**, 455, 1927.
- 43) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **37**, 863, 1926; **38**, 803, 1926; Vgl. auch P. Jordan, Naturwiss. **15**, 105, 1927 sowie M. Born, Naturwiss. **15**, 238, 1927.
- 44) W. Heisenberg, Zit. 39; N. Bohr, Naturwiss. **16**, 245, 1928.
- 45) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **113**, 621, 1926; P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **40**, 809, 1926; Gött. Nachr. Mathem.-Phys. Klasse 1926, S. 161; Zeitschr. f. Phys. **41**, 797, 1927; **44**, 1, 1927.
- 46) A. Einstein, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 13/14, S. 318, 1916; Phys. Zeitschr. **18**, 121, 1917.
- 47) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **114**, 243, 1927; vgl. auch **114**, 710, 1927.

VI. Abschnitt.

- 48) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **33**, 870, 1925.
- 49) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926; C. Eckart, Phys. Rev. **28**, 711, 1926.
- 50) Vgl. z. B. den Artikel von W. Pauli im Geiger-Scheelschen Handbuch der Physik, Bd. 23.
- 51) W. Heisenberg, Math. Ann. **95**, 683, 1926.
- 52) M. Born u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **34**, 858, 1925; M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **35**, 537, 1925; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **109**, 642, 1925.
- 53) Vgl. hierzu M. Born und N. Wiener, Zeitschr. f. Phys. **36**, 174, 1926.
- 54) H. Weyl, Zeitschr. f. Phys. **46**, 1, 1928.

Herrn Professor G. Wentzel-Zürich sprechen wir auch an dieser Stelle für freundliche Durchsicht des Manuskriptes und wertvolle Ratschläge unsern herzlichsten Dank aus.

Stuttgart und Chicago, im Oktober 1929.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zwei Bemerkungen zur Theorie der Zähigkeit von Lösungen starker Elektrolyte.

Von B. N. Finkelstein.

I.

Vor kurzem haben Falkenhagen und Dole¹⁾ sowie auch der Verfasser²⁾ das Problem der

1) Falkenhagen und M. Dole, Physik.-Zeitschrift **30**, 611, 1929.

2) B. N. Finkelstein, erscheint in Physik.-Zeitschrift.

Zähigkeit von Lösungen starker Elektrolyte nach zwei ganz verschiedenen Methoden in Angriff genommen.

Von Falkenhagen und Dole ist auf dem Grunde der modernen von Debye stammenden Lösungstheorie ein Grenzgesetz für große Verdünnung aufgestellt worden, daß eine Abhängigkeit der relativen Zähigkeit von der Quadratwurzel aus der Konzentration aufweist. Im einfachsten Falle eines binären Elektrolyten mit

Ionen gleicher Beweglichkeit ergibt sich

$$\frac{\eta_\gamma}{\eta_0} = A' \sqrt{\gamma} \quad (1)$$

wo

$$A' = \frac{\varepsilon}{60 \eta_0 u \sqrt{\Theta k T z}} \times 0,491 \cdot 10^{10}. \quad (1')$$

Hier bezeichnet η_γ den Koeffizienten der inneren Reibung bei der molaren Konzentration γ (in Mol pro Liter Lösung), η_0 — dieselbe Größe für $\gamma = 0$, ε — die Elementarladung, u — die Ionenbeweglichkeit, Θ — die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, $k = 1,371 \cdot 10^{-16}$ erg grad — die Boltzmannsche Konstante, T — die absolute Temperatur, z — die Ionenwertigkeit.

Ich habe binäre in Dipolflüssigkeiten gelöste Elektrolyte betrachtet und den Einfluß der Relaxation der Dipolmolekeln des Lösungsmittels auf die Zähigkeit der Lösung untersucht. Der von mir für ein-einwertige Elektrolyte erhaltene Ausdruck

$$\frac{\eta_\gamma - \eta_0}{\eta_0} = R^3 \left[1 + \frac{25 (\alpha \varepsilon \mu)^2}{84 (k T)^2} \frac{1}{R^4} + \frac{1469}{232848} \left(\frac{\alpha \varepsilon \mu}{k T} \right)^4 \frac{1}{R^8} \right] \gamma \times 6,346 \cdot 10^{21} \quad (2)$$

(R ist der Halbdurchmesser des Ions, μ — das elektrische Dipolmoment der Molekel des Lösungsmittels, α — ein unbestimmter Zahlenfaktor, der zwischen $\frac{1}{\Theta}$ und 1 liegt), stellt eine Verallgemeinerung der bekannten Einsteinschen Formel für nicht-Elektrolyte³⁾

$$\frac{\eta_\gamma - \eta_0}{\eta_0} = R^3 \gamma \times 6,346 \cdot 10^{21} \quad (3)$$

dar.

Aus der Zusammenstellung der beiden hier hingeschriebenen Formeln (1) und (2) folgt, daß die Abhängigkeit der relativen Zähigkeit von elektrolytischen Lösungen von der Konzentration durch die Beziehung von der Gestalt

$$\frac{\eta_\gamma - \eta_0}{\eta_0} = C_1 \sqrt{\gamma} + C_2 \gamma \quad (4)$$

ausgedrückt werden muß. Das erste auf der rechten Seite dieser Formel stehende, der Quadratwurzel aus der Konzentration proportionale Glied charakterisiert den Einfluß der interionischen elektrostatischen (Coulombschen) Kräfte und die daraus folgende Deformierung der Ionenatmosphäre, während das zweite, der ersten Potenz der Konzentration proportionale Glied der auf

das Lösungsmittel von der Seite der einzelnen Teilchen des gelösten Stoffes ausgeübten Wirkung Rechnung trägt.

Die neusten Messungen von Jones und Dole¹⁾ bestätigen die Beziehung (4) am besten.

Zusammenfassend ist die Abhängigkeit der Zähigkeit elektrolytischer Lösungen von der Konzentration auf zwei prinzipiell verschiedene Ursachen zurückzuführen. In formaler Hinsicht muß die von Falkenhagen und Dole untersuchte Deformierung der Ionenatmosphäre als ein Effekt erster Ordnung, gegenüber dem in meiner Note betrachteten, gedeutet werden²⁾. Dieser zweite Effekt setzt sich aus zwei Teilen additiv zusammen und läßt sich linear durch zwei der ersten Potenz der Konzentration proportionale Ausdrücke darstellen: einen der auch im Falle der nicht-Elektrolyte bestehen bleibt und den anderen — rein elektrostatischen Ursprungs — der durch die Berücksichtigung der Relaxation der Dipolmolekeln des Lösungsmittels berechnet werden kann. Es soll besonders betont werden, daß in erster Näherung mit deren beide Rechnungsarten sich beschränken, die genannten Effekte als unabhängig voneinander betrachtet werden müssen.

II.

In der vorliegenden Notiz soll eine neue Berechnung der Wirkung der Relaxation der Dipolmolekeln des Lösungsmittels auf die Zähigkeit der Lösung ausgeführt werden.

Die hier angewandte Methode ist viel einfacher als die in der eingangs zitierten Arbeit, aber sie führt zu einem von der Formel (2) [loc. cit., Formel (40)] abweichenden Ausdruck.

Wollen wir annehmen, daß in einer Dipolflüssigkeit im Nullpunkte eines ruhenden Cartesischen Koordinatensystems sich ein einwertiges Ion befindet, daß wir als eine starre Kugel vom Radius R uns vorstellen. Das betrachtete Ion erzeugt das Feld

$$\mathcal{E} = \frac{\varepsilon}{r^3} \mathbf{r}. \quad (5)$$

Bewegt sich ein Element des Lösungsmittels mit der Geschwindigkeit v , so wird es in der Zeit dt einen Weg $v dt$ durchmachen und von der Stelle mit der Feldspannung $\mathcal{E}$ zu einer Stelle, wo das Feld $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ ist, kommen. Dadurch wird eine Umpolarisierung des betrachteten Flüssigkeitselementes verursacht, bei der — wie es

1) Grinnell Jones und Malcolm Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950, 1929.

2) Auf diesen Umstand macht mich auch Herr H. Falkenhagen in liebenswürdiger Weise aufmerksam.

3) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4), **19**, 289, 1906, **34**, 591, 1911.

Debye gezeigt hat¹⁾ — ein Energieverlust

$$\frac{\beta}{4\pi\omega_0} \left(\frac{d\mathfrak{E}}{dt} \right)^2 dt,$$

worin

$$\beta = \frac{(\Theta + 2)^2}{3} \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}, \quad \omega_0 = \frac{2kT}{\eta_0}$$

(N ist die Anzahl der Dipole im 1 cm^3)

stattfindet.

Man kann in erster Näherung voraussetzen, daß die Bewegung der Flüssigkeit nur durch die Anwesenheit einer starren Kugel vom Radius R gestört wird und dem von Einstein (loc. cit.) betrachteten Falle einer Dilatationsbewegung genau entspricht, d. h. für Geschwindigkeitskomponenten folgende Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} u &= Ax \left(1 - \frac{R^5}{r^5} \right) + \frac{5}{2} x D \frac{R^3}{r^5} \left(\frac{R^2}{r^2} - 1 \right) \\ v &= By \left(1 - \frac{R^5}{r^5} \right) + \frac{5}{2} y D \frac{R^3}{r^5} \left(\frac{R^2}{r^2} - 1 \right) \\ w &= Cz \left(1 - \frac{R^5}{r^5} \right) + \frac{5}{2} z D \frac{R^3}{r^5} \left(\frac{R^2}{r^2} - 1 \right) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

wo

$$A + B + C = 0, \quad D = Ax^2 + By^2 + Cz^2, \\ r = +\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

einsetzen.

Diese Annahme bedeutet, daß bei der Integration der hydrodynamischen Gleichungen die durch das elektrische Feld des Ions und die Relaxation der Dipolmolekeln des Lösungsmittels verursachte Störung vernachlässigt wird.

Das Differenzieren von (5) nach der Zeit ergibt

$$\frac{d\mathfrak{E}}{dt} = (\mathfrak{E} \nabla) \mathfrak{E} \quad (7)$$

oder

$$\frac{d\mathfrak{E}_x}{dt} = \left(\frac{\partial}{\partial x} u + \frac{\partial}{\partial y} v + \frac{\partial}{\partial z} w \right) \mathfrak{E}_x \\ = \frac{\varepsilon}{\Theta r^3} \left[u - 3 \frac{x}{r^2} (xu + yv + zw) \right]$$

woraus

$$\left(\frac{d\mathfrak{E}}{dt} \right)^2 = \frac{\varepsilon^2}{\Theta^2 r^6} \left[u^2 + v^2 + w^2 + \frac{3}{r^2} (xu + yv + zw)^2 \right] \quad (8)$$

Wollen wir nun die Wärmemenge Q , die im 1 cm^3 der Lösung pro 1 sec bei der Umpolarisierung erzeugt wird, berechnen, indem wir annehmen, daß die Wirkungen einzelner Ionen sich

additiv zusammensetzen, so erhalten wir

$$Q_1 = \frac{\beta \varepsilon^2 n}{4\pi\omega_0 \Theta^2} \int \left[u^2 + v^2 + w^2 + \frac{3}{r^2} (xu + yv + zw)^2 \right] \frac{d\tau}{r^6} \quad (9)$$

wo die Integration sich auf das Gebiet zwischen zwei konzentrischen Kugelflächen mit Mittelpunkten im Nullpunkte des Koordinatensystems und den Radien R und $\varrho = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$ bezieht und n — die Anzahl der Ionen in 1 cm^3 der Lösung bezeichnet.

Aus (9) ergibt sich

$$Q_1 = \frac{295}{231} \frac{\delta^2 \Phi}{R^4 4\pi\omega_0 \Theta^2} + O\left(\frac{R^4}{\varrho^4}\right), \quad (10)$$

worin

$$\Phi = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot n, \quad \delta^2 = A^2 + B^2 + C^2.$$

Da in der hier betrachteten Näherung die Wirkung der Relaxation sich mit dem von Einstein untersuchten Effekte additiv zusammensetzt, so können wir hinschreiben

$$Q = Q_0 + Q_1 = 2\eta_0 \delta^2 \left(1 + \frac{\Phi}{2} \right) \\ + \frac{295}{231} \frac{\delta^2 \Phi}{R^4 4\pi\omega_0 \Theta^2} \quad (11)$$

oder

$$Q = 2\eta_0 \delta^2 \left(1 + \frac{\Phi}{2} \Omega' \right), \quad (11')$$

wo

$$\Omega' = 1 + \frac{295}{231} \frac{\beta \varepsilon^2}{4\pi\omega_0 \Theta^2 \eta_0 R^4} \cdot \frac{1}{R^4}. \quad (12)$$

Andererseits kann man nach dem Vorgange Einsteins setzen

$$Q = 2\delta^2 (1 - 2\varphi) \eta_\gamma + O(\varphi^2). \quad (13)$$

Eliminiert man die Größe δ^2 unter (11') und (13) und vernachlässigt alle höheren Potenzen von φ , so ergibt sich endgültig

$$\frac{\eta_\gamma - \eta_0}{\eta_0} = \dots + R^3 \left[1 + \frac{295}{1155} \frac{\beta \varepsilon^2}{4\pi\omega_0 \Theta^2 \eta_0 R^4} \right] \gamma \\ \times 6,346 \cdot 10^{21}. \quad (14)$$

Die Punkte deuten an, daß zu dem hingeschriebenen Gliede noch ein der Quadratwurzel aus der Konzentration proportionales hinzutritt, welches den interionischen Coulombschen Kräften Rechnung trägt.

Dnepropetrowsk, Ukrainisches Institut für Physikalische Chemie, 30. November 1929.

1) P. Debye. Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, Handbuch der Radiologie Band VI. S. 663 ff.

Über die elektrischen Eigenschaften des Bleiglanzkrystalles.

Von Fritz Regler.

In den früheren Mitteilungen über die Theorie des Kontaktdetektors¹⁾ und die Stromleitung in Hochohmwiderständen und festen Isolatoren²⁾ in dieser Zeitschrift hat der Verfasser eine Theorie entwickelt, die es einerseits gestattet, für die merkwürdigen Erscheinungen an Kontaktdetektoren, insbesondere aber für die unipolare Leitfähigkeit und die Schwingfähigkeit der Detektorkristalle eine zwanglose Erklärung zu geben, andererseits aber die Abweichung der Stromleitung in kristallinen Halbleitern vom Ohmschen Gesetz zu begründen.

Der Gedankengang war dabei kurz der, daß sämtliche Kristalle piezoelektrische Eigenschaften besitzen. Ist dies der Fall, müssen sie unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes Deformationen erleiden, die je nach der Polarität des Feldes einmal eine Dehnung, ein andermal eine Verkleinerung des Kristalles bedingen. Die Deformationen der Kristalle haben ihrerseits wieder eine Veränderung des Kontaktdruckes zwischen den Einzelkristallen bei vielkristallinen Aggregaten oder zwischen dem Kristall und dem Elektrodenmaterial zur Folge. Der variable Kontaktdruck und die dadurch bedingten variablen Übergangswiderstände verleihen einerseits dem Detektor seine unipolare Leitfähigkeit und bedingen andererseits die Abweichung der Stromleitung in Halbleitern vom Ohmschen Gesetz.

Aufgabe der vorliegenden Abhandlung soll es nun sein, zu untersuchen, wieweit die der Hypothese zugrunde liegenden Annahmen experimentell nachgewiesen werden können. Vorläufig wurden die Untersuchungen an natürlichen Bleiglanzwürfeln mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 2—3 mm ausgeführt. Fundort dieser Kristalle war Chemnitz.

Zum qualitativen Nachweis der Formänderung des Kristalles unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wurde die in Fig. 1 angegebene Apparatur verwendet. Als Elektroden dienen die zwei Messingklötze *a* und *b*. Während *a* fix ist, ist *b* als Kolben ausgeführt, der sich in dem Glaszylinder *c* vertikal bewegen kann; *a* erhält die elektromotorische Kraft durch das Kabel *d* zugeführt, *b* durch das flexible Kabel *e*; *f* ist ein um die Achse *g* drehbar angeordneter Spiegel, der so angebracht ist, daß er durch die Vertikalbewegungen des Stempels *b* zur Drehung um die Achse *g* gezwungen wird; *h* stellt ein paralleles Lichtstrahlenbündel vor, mit dem die Drehung

des Spiegels objektiv sichtbar gemacht werden kann; *i* ist der Kristall, dem der Strom an zwei gegenüberliegenden parallelen Flächen zugeführt wird. Die verwendete Spannung beträgt bloß ein Volt, um Wärmeeinflüsse durch Erwärmung des Kristalles auszuschalten. Aus demselben Grunde wurde die Spannung nur ganz kurzzeitig angelegt. Bei Anlegen der Spannung entfernte sich der Lichtstrahl auf der Skala, die in ca. 3 m Distanz vom Spiegel aufgestellt war, um ungefähr + 10 cm vom Nullpunkt, während er beim Umpolen der Spannung um — 10 cm vom Ursprung

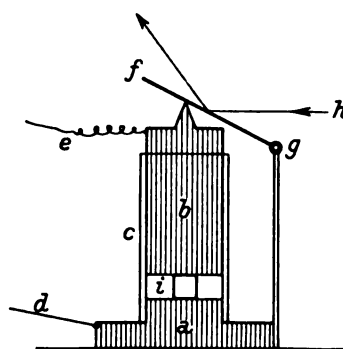


Fig. 1.

abgelenkt wurde. Es kann also bereits mit dieser einfachen Apparatur eine deutliche Dehnung bzw. Zusammenziehung des Kristalles nachgewiesen werden, wenn man nur sorgfältig eine Erwärmung des Kristalles vermeidet, da sonst die Ausschläge in der gleichen Richtung erfolgen. Allerdings sind diese Ausschläge von den piezoelektrischen leicht dadurch zu unterscheiden, daß die letzteren wesentlich kleiner sind und beim Ausschalten des Stromes sofort verschwinden, während die Kristalldeformationen durch die Joulesche Wärme nur langsam mit der Abkühlung des Kristalles zurückgehen.

Um die piezoelektrische Deformation des Kristalles noch auf andere Weise sichtbar zu machen, wurde bei der in Fig. 1 angegebenen Apparatur der Spiegel durch einen leichten, schwingungsfähigen, langen Stab ersetzt, dessen Schwingungen im Mikroskop beobachtet wurden. Bei jedesmaligem Umpolen des Stromes zeigte sich eine kräftige, sofort einsetzende Schwingung des Hebels. Erwähnt sei, daß auch schon Strachan¹⁾ deutliche Schwingungen am Kontaktmaterial eines Detektors beobachten konnte. Die Deformation eines Bleiglanzkrystalles unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes erscheint also erwiesen.

Als nächstes ist nun zu untersuchen, ob und wie weit eine Erhöhung des Kontaktdruckes

1) F. Regler, Physik. Zeitschr. **29**, 429, 1928.

2) F. Regler, Physik. Zeitschr. **29**, 869, 1928.

1) Strachan, Wireless World **14**, 424.

leitungsverbessernd wirkt. Zu diesem Zwecke wurde die in Fig. 1 gezeigte Apparatur so verändert, daß an Stelle des Spiegels f in der verstärkten Achse g ein Hebelarm horizontal gelagert wurde, der seine Auflage auf dem Stempel b hat und an dessen Ende eine Schale zur Auflage von Gewichten angebracht wurde. Der Druck, den das ganze System bei unbelasteter Wagschale auf den Kristall ausübt, war so bemessen, daß gerade ein guter und sicherer Kontakt verbürgt war.

In den im nachstehenden abgebildeten Kurven wird dieser Anfangsdruck mit „Null“ bezeichnet. Die in den Fig. 2, 3, 4 und 5 wiedergegebenen Kurven zeigen die durch die Apparatur fließende Stromstärke als Funktion des Kontaktdruckes bei

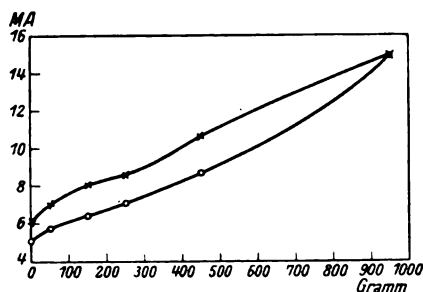


Fig. 2.

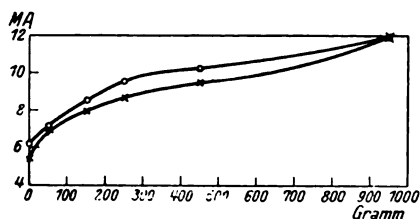


Fig. 3.

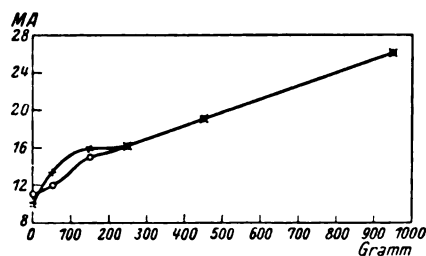


Fig. 4.

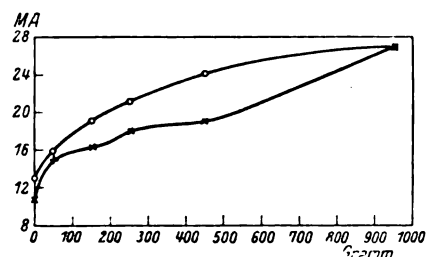


Fig. 5.

den Spannungen 0,4 und 0,8 Volt an. Die Spannungen mußten so nieder gewählt werden, um eine Erwärmung des Kristalles zu verhindern. Die Schale wurde der Reihe nach mit 0, 50, 150, 250, 450 und 950 Gramm belastet. Die mit einem o versehenen Punkte geben die Stromstärke bei ansteigendem, die mit einem x versehenen bei fallendem Drucke wieder. Bei den Kurven 2 und 4 ist der Stempel positiv, bei 3 und 5 negativ geladen. Es ist nun bemerkenswert, daß bei 2 und 4 die Stromstärken bei abnehmendem Kontaktdruck höher liegen als bei zunehmenden, bei 3 und 5 aber tiefer liegen.

Diese Erscheinung steht unzweifelhaft in Zusammenhang mit der Polarität des zugeführten Stromes. Ihre Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß der Kristall bei positiv geladenem Stempel die Tendenz hat, sich in vertikaler Richtung zu dehnen. Durch die starke Belastung wird er aber an seiner vollen Dehnungsmöglichkeit behindert. Wird aber die Belastung verringert, so dehnt sich der Kristall allmählich immer mehr. Der Stempel b und die Achse g in Fig. 1 sind aber nicht reibungslos, so daß sie der Dehnung des Kristalles einen mechanischen Widerstand entgegensetzen und dadurch den Druck zwischen dem Kontaktmaterial und dem Kristall erhöhen, so daß bei abnehmender Belastung die relative Leitfähigkeit größer ist als bei zunehmender.

Im Falle eines negativ geladenen Stempels ist das Gegenteil der Fall. Der Kristall wird durch die angelegte Spannung verkleinert. Durch den starken Druck wird die Zusammenziehung des Kristalles noch begünstigt und der Kristall noch mehr gepreßt, als dies unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes allein der Fall wäre. Da dem Kristall aber infolge der an ihm liegenden Spannung an und für sich schon eine die Kantenlängen vermindernde Tendenz innewohnt, so dehnt er sich nach der übermäßigen Pressung erst nach Wegnahme der Spannung, so daß bei zunehmender Belastung der Gewichtsschale der Druck zwischen Stempel-Kristall größer ist als bei abnehmender, was sich auch in einer verringerten Leitfähigkeit des Systems bei abnehmendem Druck bemerkbar macht.

Aus den Diagrammen geht aber, abgesehen von den für das Wesen der Sache weniger wichtigen Hysteresisverschiedenheiten hervor, daß die Leitfähigkeit einer Kombination Elektrode-Kristall-Elektrode mit zunehmendem Druck stark ansteigt. Sieht man von den Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Stromkurve ab, da diese eventuell durch noch nicht ganz sichere Übergangskontakte oder piezoelektrische Erscheinungen bedingt sein können, so zeigt die Kurve für höhere Drucke eine kontinuierliche Zunahme der Leitfähigkeit

mit dem Druck. Leider konnte der Druck nicht mehr erhöht werden, da bei höheren Drucken die Gefahr des Zerspringens für den Kristall besteht, und in diesem Falle die Kontaktflächen des Kristalles nicht mehr definiert sind.

Als zusammenfassendes Ergebnis dieses Teiles der Untersuchungen kann also gesagt werden, daß die Leitfähigkeit mit dem Kontaktdruck zunimmt, so daß auch die zweite Annahme zur Erklärung des Kontaktdetektorproblems erwiesen erscheint.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob die Stromleitung im Bleiglanzkrystalldem Ohmschen Gesetz gehorcht oder nicht, und wodurch die Abweichungen von diesem Gesetz, falls solche vorhanden sind, bedingt sind. Zu diesem Zwecke

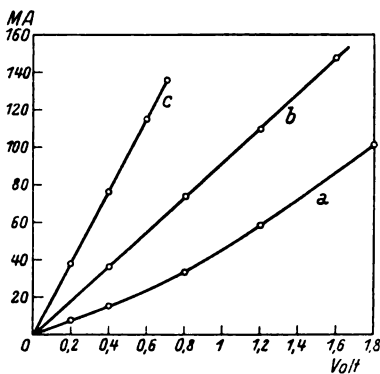


Fig. 6.

wurde der Strom als Funktion der Spannung mit der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Apparatur aufgenommen. Die Kurven in Fig. 6, a, b und c zeigen diese Abhängigkeit. Fig. 6a gibt die Stromstärke als Funktion der Spannung bei unbelasteter Gewichtsschale wieder. Man sieht deutlich, daß der Stromverlauf dem Ohmschen Gesetz nicht gehorcht, sondern daß die Leitfähigkeit des Systems Elektrode-Kristall-Elektrode mit zunehmender Spannung größer wird. Diese Erscheinung zeigt sich auch bei Umpolung des Stromes, obwohl zu erwarten gewesen wäre, daß der Strom in der einen Richtung leitfähigkeitsverbessernd, in der anderen aber verschlechternd wirkt. Bei diesen Untersuchungen, bei denen mit höheren Spannungen als bei den vorhergehenden gearbeitet werden mußte, stellte sich aber immer eine Erwärmung des Kristalles ein, so daß in beiden Stromrichtungen eine Dehnung des Kristalles und dadurch eine Erhöhung des Kontaktdruckes eintrat, welche Erhöhung zur Verbesserung der Leitfähigkeit führte. Es war also auch bei diesen Versuchen die für die Stromleitung in Halbleitern charakteristische Zunahme der Leitfähigkeit mit der Spannung zu bemerken.

In dem Diagramm der Fig. 6b wurde derselbe Versuch bei einer mit 200 g belasteten Gewichtsschale, in dem der Fig. 6c mit einer mit 400 g belasteten Schale ausgeführt. Dabei zeigte sich das wichtige Ergebnis, daß bei der mit 200 g belasteten Schale die Stromleitung dem Ohmschen Gesetz bereits gehorcht, während bei der Versuchsreihe mit unbelasteter Schale dies nicht der Fall war und daß bei einer Belastung mit 400 g eine Abweichung von diesem Gesetz ebenfalls nicht mehr nachweisbar war.

Das Ergebnis aus dieser Versuchsreihe ist, daß die Stromleitung im Einkristall selbst dem Ohmschen Gesetz gehorcht und die Abweichungen von diesem Gesetz nur durch die variablen Drucke und die dadurch bedingten variablen Übergangswiderstände zwischen Elektrodenmaterial und Kristall bedingt sind.

Wird der Kontaktdruck aber so stark erhöht, daß die durch Dehnung des Kristalles hervorgerufene Druckerhöhung gegenüber dem Gesamtdruck gering ist, so macht sich der Einfluß des Übergangswiderstandes nicht mehr störend bemerkbar und die Stromleitung gehorcht dem Ohmschen Gesetz. Es erscheint damit also auch die dritte vom Verfasser angenommene Hypothese betreffs der Stromleitung in Hochohmwidständen wenigstens für Bleiglanz experimentell bewiesen.

Aus diesen Erscheinungen lassen sich nun eine Anzahl Folgerungen ableiten und zwar:

1. Nicht die Stromleitung im Einkristall erfolgt unipolar, sondern bei einem lose aufsitzenden Kontakt und nur bei einem solchen sowie bei entsprechender Einstellung wird der Kontaktdruck und mit ihm die Leitfähigkeit in der einen Stromrichtung höher sein als in der andern, wodurch die Stromleitung in diesem System zur unipolaren wird.

2. Ist die Leitfähigkeit eines Kristalles an und für sich gering, wie dies z. B. bei Karborundum der Fall ist, so muß der Kontaktdruck höher sein als bei gutleitenden Kristallen, um überhaupt einen Strom durch das System schicken zu können. Bei diesen schlechten Leitern wird schon durch eine ganz geringe Druckverminderung der Übergangswiderstand erheblich groß werden. Daher kommt es, daß Karborundumdetectoren fester gepreßt werden müssen als Bleiglanzdetectoren.

3. Einkristalle eignen sich im allgemeinen für Detektorzwecke weniger gut als Kristalldrusen, da bei Einkristallen nur der Übergangswiderstand zwischen Kristall und Elektrode veränderlich ist, während bei Drusen neben diesem Übergangswiderstand auch noch der zwischen den einzelnen Kristallen variabel ist. Aus dieser Überlegung ergibt sich die

4. Folgerung, daß bei Hochohmwiderständen die Stromleitung auch dann dem Ohmschen Gesetze nicht gehorcht, wenn die Elektroden sehr fest mit dem Widerstand verbunden sind, da ja variable Übergangswiderstände nicht nur zwischen Widerstand und Elektrodenmaterial, sondern zum größten Teil zwischen den Einzelkristallen selbst vorhanden sind, aus welchen der Widerstand aufgebaut ist. Da das Material, das beim Aufbau von Hochohmwiderständen Verwendung findet, größtenteils aus Karborundum oder anderen schlecht leitenden Substanzen besteht, kann der Kontaktdruck zwischen den Einzelkristallen stark sein und es können die Übergangswiderstände durch Veränderung des Druckes infolge der piezoelektrischen Eigenschaften der Kristalle dennoch noch beeinflußt werden.

Bei der Ausführung dieser oben angeführten Versuche zeigte sich, daß Bleiglanzkristalle ein sehr gutes Mittel für Temperatur- und Strahlungsmessungen sind. Setzt man nämlich einen Bleiglanzeinkristall unter Druck, so zeigt sich, daß er Ströme von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-6}$ Ampère zu liefern imstande ist. Dieser Strom besteht, wie die nachfolgenden Versuchsergebnisse zeigen werden, zum Teil aus dem beim Druck des Kristalles entstehenden Piezostrom, zum größeren Teil aber aus einem pyroelektrischen oder aber aus einem Thermostrom. Der Kristall wurde bei der Ausführung dieser Versuche mittels zweier Messingschrauben gepreßt, die gleichzeitig als Elektroden Verwendung fanden, und mittels welcher der Strom einem Drehspulengalvanometer von der Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-7}$ Ampère pro Teilstrich zugeführt wurde. Zweck dieses Versuches sollte sein, die piezoelektrischen Eigenschaften von Bleiglanz zu untersuchen. Bei der Pressung selbst zeigte sich, wie schon oben erwähnt, ein Strom von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-6}$ Ampère. Wurde nun die Versuchsanordnung sich selbst überlassen, so war ein langsamer Rückgang des Stromes zu bemerken, der allmählich sich in einen Strom von entgegengesetzter Polarität umwandelte. Im Verlauf von mehreren Stunden hatte der Strom wieder seine ursprüngliche Richtung und der Vorgang der dauernden Stromlieferung des Kristalles und langsamen, aber stetigen Änderung der Polarität wiederholte sich, ohne daß an dem System etwas verändert wurde, an allen Kristallen, die in dieser Hinsicht untersucht wurden, durch beliebig lange Zeit hindurch.

Es lag naturgemäß die Frage nach der Energiequelle des dauernden Stromes nahe. Chemische Einflüsse kamen infolge der langen Dauer und Konstanz der Stromlieferung bei Kurzschluß über das Instrument nicht in Frage.

So kam nur Wärme als Energiequelle in Betracht, und dies um so mehr, als die bloße Annäherung einer leuchtenden Taschenlampe auf einige Zentimeter Distanz an das Versuchsobjekt bereits eine Stromänderung von der durchschnittlichen Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$ Ampère zur Folge hatte. Auch die bloße Annäherung des menschlichen Körpers bei der Beobachtung der Versuche bedingte eine merkliche Änderung der Stromstärke.

Um diese Stromlieferung der Kristalle aufzuklären, wurde das Versuchssystem einmal in horizontaler, das andere Mal in vertikaler Lage in ein Gefäß gebracht, das mit hochwertigem Transformatorenöl gefüllt war. In beiden Fällen ging das Instrument auf Null zurück. Wurden aber beide Gefäße der Sonnenstrahlung ausgesetzt, so blieb bei dem horizontal liegenden Objekt die Stromlieferung aus, während das vertikal stehende einen Strom von $2 \cdot 5$ — $3 \cdot 10^{-6}$ Ampère lieferte. Die Ursache für diese Stromlieferung ist in der Erwärmung des Öles zu suchen, die zur Folge hat, daß die obere Elektrode mehr erwärmt wird als die untere. Wurde nämlich das Öl kräftig umgerührt, so verschwand der Ausschlag des Galvanometers augenblicklich. Die bloße Annäherung des menschlichen Körpers auf ungefähr $\frac{1}{2}$ m Distanz bedingte schon wieder eine Stromlieferung von ca. $2 \cdot 10^{-7}$ Ampère. Da diese Untersuchungen erst im Anfangsstadium sind, kann über die sehr hohen Thermokräfte, falls es sich um solche und nicht etwa um pyroelektrische Erscheinungen handelt, vorläufig nur gesagt werden, daß sie anscheinend stark druckabhängig sind und daß die elektromotorische Kraft bei einem vom Verfasser verwendeten System $2 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ Volt pro Grad betrug.

Um nun die Reibungswärme bei der Pressung der Kristalle zu vermeiden, wurde der Kristall mit Gewichten belastet und es zeigte sich bei einer Belastung mit 500 g ein Strom von $5 \cdot 10^{-7}$ Ampère. Wurde die Anordnung offen stehen gelassen, blieb auch die Stromlieferung bestehen. Wurde das System vollkommen wärme- und lichtdicht abgeschlossen, erreichte der Strom nach einigen Stunden den Wert Null. Bei nur wärmedichter und lichtdurchlässiger Abschirmung blieb der Ausschlag bestehen. Weitere Untersuchungen, die derzeit im Gange sind, sollen zeigen, inwieweit dieses Instrument für die messende Physik Bedeutung gewinnen kann.

Es sei noch erwähnt, daß man sich bei Bleiglanz als stromleitender Substanz auch zum Nachweis von Piezospansungen eines Drehspuleninstrumentes bedienen kann, während für den nichtleitenden Quarz natürlich nur elektrostatische Instrumente, bzw. Gitter von Dreielementröhren in Frage kommen. Zur genaueren Klärung der Frage der piezoelektrischen Eigen-

schaften der Kristalle sind derzeit röntgenologische Feinstrukturuntersuchungen im Gange, über die zu einem andern Zeitpunkt berichtet werden wird.

Zusammenfassung. Es wird an Hand von Meßergebnissen gezeigt, daß es dem Verfasser gelungen ist, die der Detektortheorie und der Theorie der Stromleitung in Hochohmwiderständen und festen Isolatoren zugrunde liegenden Hypothesen und zwar die der Dehnung bzw. Zusammenziehung der Kristalle unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, sowie die der Abhängigkeit des Leitvermögens für Bleiglanzkristalle experimentell zu beweisen. Auch die Abweichung der Stromleitung in Halbleitern vom Ohmschen Gesetz konnte wenigstens für Bleiglanz als eine Folge von variablen Übergangswiderständen nachgewiesen werden. Ferner werden in der vorliegenden Arbeit vorläufige Angaben über die starke Temperaturempfindlichkeit des Bleiglanzkrystalles gemacht.

Die obengenannten Versuche wurden im Privatlaboratorium des Verfassers, Wien VI, ausgeführt.

(Eingegangen 15. September 1929.)

Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs II.

Von A. Smits.

Seit meiner Mitteilung in der Physikalischen Zeitschrift **30**, 425, 1929 (eingegangen 29. März 1929) und meiner Abhandlung in den Proceedings Kon. Akad. v. Wet. XXXII, 603, 1929 sind von Bonhoeffer und Harteck sowie von Eucken und Hiller ausführliche Abhandlungen über Para- und Orthowasserstoff und ihre Umwandlung erschienen in der Zeitschr. f. phys. Chemie, Abt. B. **4**, 113 und 142, 1929 und in demselben Heft dieser Zeitschrift publizierten Clusius und Hiller ihre Untersuchungen über die spezifischen Wärmen des Parawasserstoffs im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande, Zeitschr. f. phys. Chemie Abt. B. **4**, 158, 1929.

Diese Abhandlungen veranlassen mich in Anschluß an die vom Verfasser schon gegebenen Betrachtungen noch einige Bemerkungen zu machen.

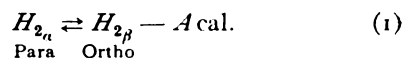
Es hat sich herausgestellt, daß Wasserstoff aus zwei Molekülarten besteht, welche, wie die Theorie der Allotropie aussagt, als die Pseudokomponenten des Wasserstoffs zu betrachten sind¹⁾.

1) Es ist sehr verwirrend hier von zwei Modifikationen zu sprechen, weil man in der Chemie unter Modifikationen die verschiedenen gleichartigen Aggregatzustände (Phasen) des selben Stoffes versteht.

Hieraus folgt, daß, wenn der Wasserstoff sich unär verhält, diese Pseudokomponenten miteinander in innerem Gleichgewicht sind, oder daß man mit einem Nichtgleichgewichtszustand arbeitet, welcher nur eine der Pseudokomponenten enthält.

Aus Versuchen über Wärmeleitungsfähigkeit und spezifische Wärme läßt sich schließen, daß das innere Gleichgewicht sich bei Anwendung eines geeigneten Katalysators ziemlich rasch einstellt.

In Übereinstimmung mit dem Zeichen der Reaktionswärme verschiebt das innere Gleichgewicht¹⁾



bei Temperaturerhöhung nach der β -(Ortho)-Seite.

Bei $20,93^\circ_{\text{abs.}}$ liegt das totale innere Gleichgewicht, welches sich unter dem katalytischen Einfluß von Kohle rasch einstellt, bei 99,7 Proz. α und 0,3 Proz. β und bei $85^\circ_{\text{abs.}}$ liegt es bei 48 Proz. α und 52 Proz. β .

Die zwei Molekülarten α und β kommen aber in verschiedenen Rotationszuständen vor; nennen wir die Grundzustände von α und β , α_0 und β_1 , so existieren von α auch noch die Rotationszustände α_2 , α_4 usw. und von β noch die Rotationszustände β_3 , β_5 usw. und je höher die Temperatur um so mehr treten die höheren Rotationszustände auf. Die hier oben angegebenen Zusammensetzungen beziehen sich auf die totalen Mengen α und β .

Während die totale Umwandlungsenergie A in obenstehender Gleichung eine verwickelte Temperaturfunktion ist, wird die Energieänderung bei der Umwandlung von dem α -Grundzustande in den β -Grundzustand unabhängig von der Temperatur sein.

Die Größe B in der Gleichung (2)

$$H_{2\alpha_{\text{Gr}}} \rightleftharpoons H_{2\beta_{\text{Gr}}} - B \text{ cal.} \quad (2)$$

ist also nicht eine Temperaturfunktion.

Für das innere Gleichgewicht zwischen den Grundzuständen folgt also nach der Formel

$$\ln K_{\text{Gr}} = - \frac{Q}{RT} + C, \quad (3)$$

daß $(\ln K_{\text{Gr}})_T = \infty = C$, welcher Wert übereinstimmen muß mit dem Werte für $\ln \frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}}$ in der Boltzmannschen Gleichung

$$\frac{n_{\beta_1}}{n_{\alpha_0}} = \frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}} e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4)$$

1) Unter innerem Gleichgewicht verstehen wir das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekülarten des selben Stoffes.

wenn $\frac{n_{\beta}}{n_{\alpha}}$ das Verhältnis zwischen den β - und α -Molekülarten in dem Grundzustande und $\frac{p_{\beta}}{p_{\alpha}}$ das Verhältnis der Phasenausbreitungen oder der statistischen Gewichte dieser Molekülarten darstellt.

Aus den spektroskopischen Messungen von Hori¹⁾ hat Beutler²⁾ Q (oder B) zu 329 Cal. berechnet und aus dem statistischen Gewichte folgt dann weiter, daß K_{Gr} bei $T = \infty$ den Wert 9 haben wird, so daß $C = 2,196$.

Es sei hier ausdrücklich auf das Resultat hingewiesen, daß also

$$(K_{Gr})_{T=\infty} = 9.$$

Wir sind also jetzt imstande, den Wert von K_{Gr} für verschiedene Temperaturen zu berechnen.

Weil die zwei Molekülarten, jede für sich, noch in verschiedenen Rotationszuständen vorkommen, und weil das Verhältnis zwischen diesen Rotationszuständen sich mit der Temperatur ändert, ist die Energieänderung der totalen Umwandlung, welche in Gleichung (1) mit A bezeichnet ist, eine Temperaturfunktion und sind die vorangehenden Überlegungen hier nicht mehr zutreffend. An der Stelle der gegebenen Gleichung (3) bekommt man nun für $\ln K$ eine verwickeltere Beziehung.

Die statistischen Betrachtungen, welche hier notwendig herangezogen werden müssen, zeigen, daß das Verhältnis $\frac{\Sigma p_{\beta}}{\Sigma p_{\alpha}}$ für alle Rotationszustände von α und β zusammen $= 3$ ist, so daß die Konstante des totalen innerlichen Gleichgewichts dann bei T_{∞} den Wert 3 hat. Also

$$(K_{tot})_{T=\infty} = 3.$$

In der nächsten Abhandlung wird der Verlauf von K_{Gr} und K_{tot} mit der Temperatur näher betrachtet werden.

Das System Wasserstoff bietet uns zwei Vorteile. Erstens ist es ein Vorteil, daß das innere Gleichgewicht in der Gasphase bei 20,93° abs. bei 99,7 Proz. (Para) liegt, was Bonhoeffer und Harteck in die Lage setzte, auf einfache Weise unter dem katalytischen Einfluß von Kohle, die α -Pseudokomponente in beinahe vollkommen reinem Zustand darzustellen. Zweitens ist es ein Vorteil, daß ohne Katalysator und bei relativ niedrigem Druck das innere Gleichgewicht sich bei nicht zu hohen Temperaturen nur sehr langsam einstellt, so daß man dadurch imstande

ist, etwas über das pseudobinäre System zu erfahren¹⁾.

Man hat aber nicht genug darauf geachtet, daß man unter diesen Umständen, ohne Katalysatoren und also nicht einen inneren Gleichgewichtszustand abwartend, mit Mischungen und nicht mit inneren Gleichgewichtszuständen, welche sich unär verhalten, arbeitet.

Gewöhnlicher Wasserstoff ist unter gewöhnlichen Umständen eine solche Mischung außer innerem Gleichgewicht und man kann deshalb nicht von dem Siedepunkte, Schmelzpunkte und Tripelpunkte des gewöhnlichen Wasserstoffs sprechen, ebensowenig, wie man das von flüssiger Luft tun kann. Gewöhnlicher Wasserstoff, ebenso wie alle anderen Mischungen von α - und β -Wasserstoff, besitzt einen Siedetrajekt und einen Schmelztrajekt sowohl unter höherem Druck wie unter Dampfdruck²⁾. Man kann hier nur sprechen von einem Anfangs- resp. Endsiedepunkt und Anfangs- resp. Endschmelzpunkt, womit dann gemeint ist die Temperatur, bei welcher bei sehr kleinem Dampfdruck das Sieden oder das Schmelzen anfängt resp. beendet ist. Das sind für jede Zusammensetzung bestimmte Größen.

Die Siedetrajekte und speziell die Schmelztrajekte sind hier zwar klein, aber die Trajekte sind wesentlich dem Wasserstoff und nicht den Verunreinigungen zuzuschreiben.

Im ganzen pseudobinären System³⁾ kann man nur in den zwei Grenzfällen von einem Siedepunkt, Schmelzpunkt, Tripelpunkt sprechen, nämlich wenn man mit reinem α (Para)- oder reinem β (Ortho)-Wasserstoff oder m. a. W. mit den reinen Pseudokomponenten arbeiten sollte.

Es ist natürlich von großer Bedeutung, wie ich schon früher bemerkte, das pseudobinäre System des Wasserstoffs genau kennen zu lernen. Und in diesem pseudo-binären System liegt das unäre System des Wasserstoffs, welches sich nur finden läßt, wenn man dafür Sorge trägt, daß, unter Anwendung geeigneter Katalysatoren, das

1) Bezüglich der gegenseitigen Umwandlungen sei auch auf den Versuch von Senftleben, Zeitschr. f. phys. Chem. B 4, 169, 1929 hingewiesen.

2) Es leuchtet ein, daß gewöhnlicher Wasserstoff, welchen man längere Zeit bei z. B. 83° aufbewahrt hat, diese Trajekte zeigen wird, weil, wenn nicht ein kräftiger Katalysator anwesend ist, das innere Gleichgewicht sich während der Schmelzung oder des Siedens nicht einstellen kann. Die Resultate von Giauque und Johnston (Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 3221, 1928), mit ihrem speziellen Wasserstoff erhalten, welche aber von ihnen, meiner Ansicht nach, nicht richtig gedeutet sind, weisen sehr deutlich in diese Richtung.

3) Das System Wasserstoff verhält sich binär, wenn sich das innere Gleichgewicht nicht eingestellt hat und deshalb heißt das System dann pseudo-binär.

1) Zeitschr. f. Phys. 44, 834, 1927.

2) Zeitschr. f. Phys. 50, 585, 1928.

innere Gleichgewicht bei dem Experiment eingestellt bleibt. Unter diesen Umständen läßt sich dann u. a. die Dampfspannungskurve des festen und des flüssigen Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht und somit der Siedepunkt und der Tripelpunkt des unären Wasserstoffs bestimmen.

Es ist eben dieser Wasserstoff in innerem Gleichgewicht, welchen wir fast noch gar nicht kennen.

Bonhoeffer und Harteck fanden für den Dampfdruck der α -Para-Pseudokomponente bei $20,39^\circ$ den Wert 787 mm Hg. Setzen wir nun voraus, daß der Anfangssiedepunkt des gewöhnlichen Wasserstoffs, welcher eine Mischung von 25 Proz. α (Para) und 75 Proz. β (Ortho) ist, nicht viel von $20,39^\circ$ verschieden ist, welcher Wert in der Literatur als der „Siedepunkt“ des gewöhnlichen Wasserstoffs angegeben ist, dann können wir sagen, daß der Anfangsdampfdruck bei $20,39^\circ$ wenig von 760 mm Hg verschieden sein wird.

Bonhoeffer und Harteck fanden, daß ein Gemisch von 80,5 Proz. α (Para) bei $20,39^\circ$ einen Dampfdruck von 781 mm Hg besitzt; nehmen wir nun weiter an, daß der Anfangsdampfdruck dieser Mischung nicht viel von 781 mm Hg abweicht, so bekommen wir folgende Zahlen:

Zusammensetzung des Gemisches	Anfangsdampfdruck bei $20,39^\circ$ abs.
100 Proz. Para	787 mm Hg
80,5 „ „	± 781 „ „
25 „ „	± 760 „ „

Aus diesen Zahlen folgt, daß wie Bonhoeffer und Harteck schon bemerkten, der Dampfdruck praktisch linear von der Zusammensetzung der flüssigen Phase abhängt. Für den Dampfdruck von β (Ortho) findet man dann 751 mm Hg. Die P.-X. Figur des pseudobinären Systems wird nun bei $20,39^\circ$ abs. folgende sein (siehe Fig. 1).

Die obere Flüssigkeitskurve wird also praktisch eine Gerade sein, aber auch wenn sie wirklich eine Gerade ist, wird die Dampfkurve, wie bekannt, eine Hyperbel sein mit den Koordinaten als Asymptoten. Der Dampfdrucktrajekt bei der Kondensation von einer Mischung von 25 Proz. Para und 75 Proz. Ortho ist also durch die Entfernung pq gegeben. Bei unendlich kleiner Flüssigkeitsmenge ist der Dampfdruck angegeben durch p und bei unendlich kleiner Dampfmenge durch q . Dieser Dampfdrucktrajekt wird klein sein, doch sicherlich meßbar. Der Wert 760 mm soll zwischen p und q gelegen sein. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß es wahrscheinlich möglich sein wird durch fraktionierte Destillation ein

Gemisch in den Pseudokomponenten zu spalten. In dieser P. X.-Figur liegt nun die P. X.-Figur des unären Systems, d. h. das System des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht. Wir wissen aber leider nicht, wie hoch bei $20,39^\circ$ der Dampfdruck des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht ist und ebensowenig wie die Zusammensetzung

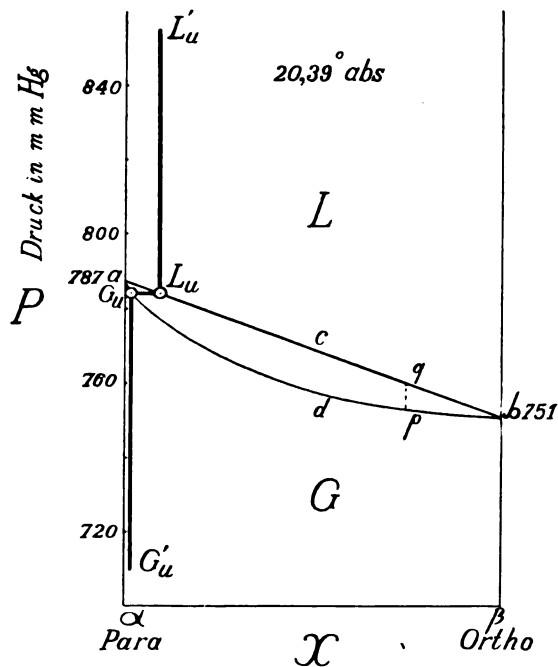


Fig. 1.

der koexistierenden Phasen unter diesen Umständen ist. Weil aber Bonhoeffer und Harteck fanden, daß bei $20,39^\circ$ unter dem katalytischen Einfluß von Kohle Wasserstoff in ein Gemisch von 99,7 Proz. (Para) Wasserstoff verwandelt wird, kann der Dampfdruck des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht bei $20,39^\circ$ durch die Linie $G_u L_u$ angegeben werden, und die koexistierenden Dampf- und flüssigen Phasen sind also in G_u bzw. in L_u gelegen und dabei soll G_u stark an der α -Seite liegen.

Diese zwei Punkte geben also das unäre Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit an, d. h. das zwei-Phasengleichgewicht Dampf und Flüssigkeit, wenn beide Phasen in innerem Gleichgewicht sind und das System sich deshalb wie ein einkomponentiges System verhält.

Von G_u aus geht die Linie $G_u G'_u$, welche die Lage der inneren Gleichgewichte in der Gasphase, bei niedrigerem Druck angibt und von L_u aus geht die Linie $L_u L'_u$ für die inneren Gleichgewichte in der flüssigen Phase bei höheren Drucken. Beide Linien sind vertikal gezeichnet, weil der Druck hier auch auf das innere Gleich-

gewicht in der flüssigen Phase wahrscheinlich praktisch keinen Einfluß haben wird.

Im Zusammenhang mit dieser $P \cdot X$ -Figur können wir nun auch die $T \cdot X$ -Figur oder die Siedefigur des pseudobinären Systems bei 1 Atm. Druck angeben und ebenso die wahrscheinliche Lage der unären Figur in der pseudobinären.

Wir bekommen dann Fig. 2.

Die Flüssigkeitslinie acb ist praktisch eine Gerade; a der Siedepunkt von αH_2 liegt bei $20,26^\circ$, und wenn wir annehmen, daß $20,39^\circ$ der Anfangssiedepunkt des gewöhnlichen Wasserstoffs ist, dann liegt der Siedepunkt von βH_2 bei $20,43^\circ$. Die Dampflinie adb ist eine Hyperbel. Der Siedetrajekt des gewöhnlichen Wasserstoffs ist hier wieder angegeben durch die Entfernung pq und p ist der Anfangssiedepunkt.

Die Lage der unären $T \cdot X$ -Figur ist nun leicht in groben Zügen in dieser pseudobinären Figur anzugeben. Wenn wir nämlich bedenken,

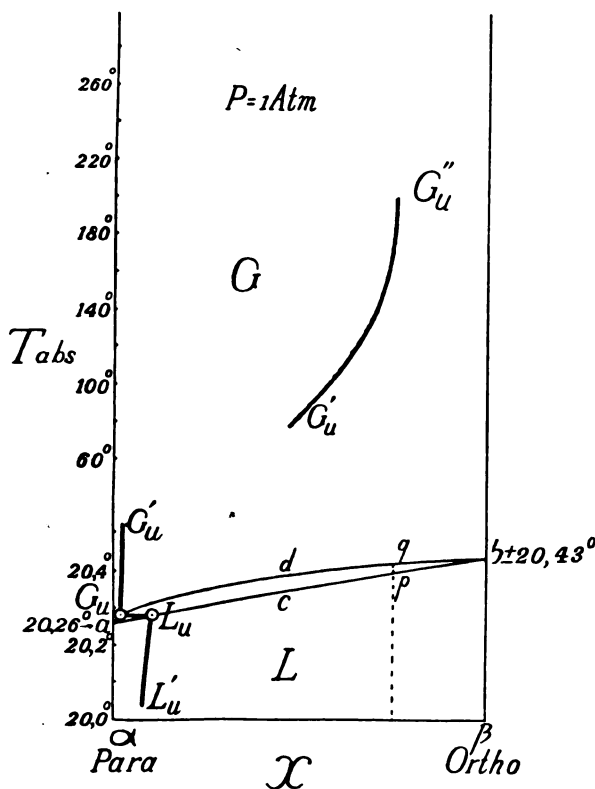


Fig. 2.

daß das innere Gleichgewicht in der Gasphase bei $\pm 20,93^\circ$ bei ungefähr 99,7 Proz. α liegt, bei 83° bei ungefähr 50 Proz. α und bei 290° wahrscheinlich nicht weit von 25 Proz. α entfernt ist, können die inneren Gleichgewichte in der Gasphase also dargestellt werden durch die Linie G_u'' G_u' , von welcher hier ein Zwischenteil fortgelassen ist, weil die Figur sonst zu groß würde.

Dort, wo diese Linie die pseudobinäre Figur trifft, liegt die Dampfphase G_u des unären Siedegleichgewichts, und die koexistierende flüssige Phase, welche ebenfalls in innerem Gleichgewicht ist, liegt in L_u . Die inneren Gleichgewichte in der Flüssigkeit unterhalb des Siedegleichgewichts sind angegeben durch die Linie L_u L_u' . Während also gewöhnlicher Wasserstoff bei p anfängt zu siedeln, liegt das unäre Siedegleichgewicht, welches unabhängig von den relativen Mengen von Flüssigkeit und Dampf ist, niedriger.

Aber dieses unäre Siedegleichgewicht ist natürlich nur bei Anwendung des stark wirkenden Katalysators Kohle zu realisieren.

Wie steht es nun mit der Schmelzfigur?

In der Abhandlung in Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **32**, 604, 1929 wies Verfasser schon auf die verschiedenen Möglichkeiten hin, welche hier vorliegen können. Und wie er das in der Theorie der Allotropie schon oft getan hat, benutzte er die Projektion der Gleichgewichte zwischen Dampf — Fest — Flüssig auf die $T \cdot X$ -Ebene der $P \cdot T \cdot X$ -Raumfigur. Es wurden drei mögliche Fälle unterschieden, welche hier in den Fig. 3, 4 und 5 angegeben sind. In diesen Figuren ist das Pseudosystem, wie immer, mit schwachen und das darin liegende unäre System mit starken Linien angegeben. Die koexistierenden Phasen bei der Tripelpunkttemperatur und bei unärem Verhalten sind mit G , L und S bezeichnet. In Fig. 3 ist angenommen, daß die zwei Zustände des Wasserstoffs in festem Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind, während in Fig. 4 und Fig. 5 die Mischungsreihe unterbrochen angenommen ist. Es leuchtet ein, daß, weil die Pseudokomponenten hier durch sehr feine Differenzen voneinander unterschieden sind, die Distanz der verschiedenen Linien klein und die $T \cdot X$ -Figur stark zusammengedrängt sein wird. Zu welchem Typus der Wasserstoff gehört, läßt sich noch nicht mit vollkommener Sicherheit angeben, doch sehr wahrscheinlich ist es, daß er zum Typus Fig. 3 gehört.

Bonhoeffer und Harteck neigen dazu anzunehmen, daß auch der „Schmelzpunkt“ linear von der Konzentration der beiden Pseudokomponenten abhängt. Ob dieses wirklich so ist, d. h. ob man das von dem Anfangsschmelzpunkt sagen kann, wissen wir noch nicht ganz sicher. Die Hauptsache ist aber jetzt zu wissen, ob diese Änderung des Beginnsschmelzpunktes mit der Konzentration kontinuierlich ist. Das ist nämlich eine sehr interessante Frage, denn wenn diese Änderung kontinuierlich ist, dann steht es fest, daß die zwei Pseudokomponenten des Wasserstoffs eine kontinuierliche Reihe Mischkristalle bilden.

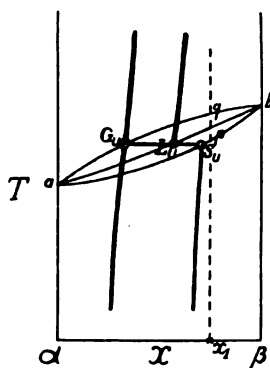


Fig. 3.

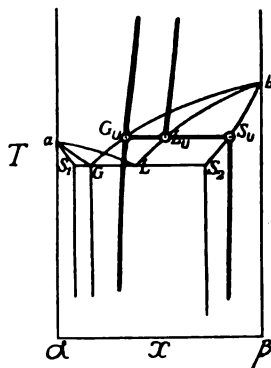


Fig. 4.

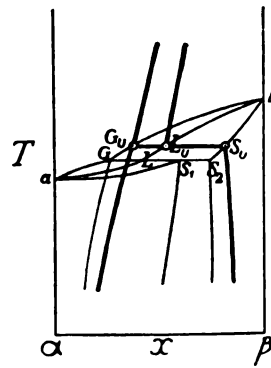


Fig. 5.

Ich erachtete, wie gesagt, dieses als sehr wahrscheinlich, und ich habe deshalb in meiner früheren Abhandlung¹⁾ an erster Stelle diese Möglichkeit genannt.

Obwohl wir noch keine Sicherheit, sondern nur Wahrscheinlichkeit besitzen, will ich hier eine kontinuierliche Mischkristallreihe voraussetzen und die Projektion der Dreiphasengleichgewichte des pseudobinären Systems auf die T, X Ebene nochmals betrachten, weil die Lage

der Projektion der Zweiphasengleichgewichte des unären Systems und die Zusammenhänge des unären mit dem pseudobinären System jetzt, was die Zusammensetzungen anbelangt, weniger schematisch angegeben werden können.

In Fig. 6 ist acb die Flüssigkeitslinie, adb die Dampflinie und qae die Mischkristalllinie der Dreiphasenkoexistenz $S + L + G$ im pseudobinären System.

Der Punkt a ist hier der Tripelpunkt von αH_2 und liegt bei $13,83^\circ$, während, wenn der Anfangsschmelzpunkt unter dem Dampfdruck sich praktisch linear mit der Zusammensetzung ändert, der Tripelpunkt von βH_2 bei $\pm 13,99^\circ$ liegen wird.

Die Projektion der Zweiphasengleichgewichte im unären System ist angegeben durch die kontinuierliche Schlinge $G_u G''_u K_u L''_u L_u$ und durch die Linien $G'_u G_u$ und $S'_u S_u$.

Die erstgenannte Schlinge von welcher hier ein Zwischenteil fortgelassen ist, weil die Figur sonst zu groß würde, gibt die Koexistenz zwischen den Gasphasen und den flüssigen Phasen an, wenn beide Phasen sich in innerem Gleichgewicht befinden. Die Dampflinie und die Flüssigkeitslinie gehen im kritischen Punkte K_u kontinuierlich ineinander über. Dieser Punkt K_u , welcher natürlich auf der kritischen Kurve des pseudobinären Systems $K_1 K_2$ liegt, ist noch nicht gut anzugeben, erstens weil die Zusammensetzung in K_u noch unbekannt ist, und zweitens, weil die kritische Temperatur aus der Literatur, $T_{KH} = 33^\circ$ abs, sich wahrscheinlich nicht auf Wasserstoff im inneren Gleichgewicht bezieht, so daß dieses auch für den Wert des kritischen Drucks, $P_{KH} = 12,8$ At., gilt.

Das zweite Linienpaar $G'_u G_u$ und $S'_u S_u$ gibt die Koexistenz zwischen den Gasphasen und den Mischkristallphasen in innerem Gleichgewichte (Sublimationslinie) unterhalb des Dreiphasengleichgewichts $G_u L_u S_u$ an.

Das Dreiphasengleichgewicht $G_u L_u S_u$ ist also das Gleichgewicht, das sich beim Schmelzpunkt

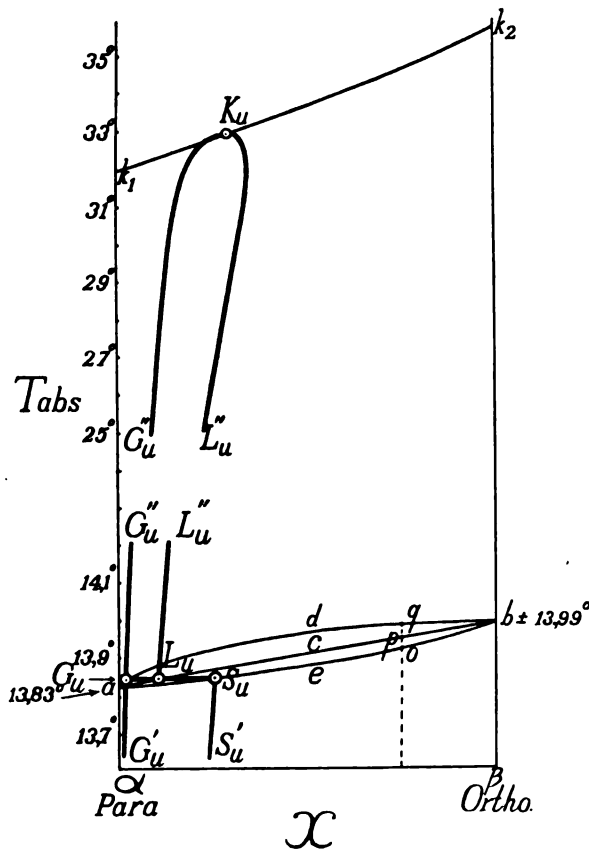


Fig. 6.

1) Proc. Akad. Amsterdam 32, 603, 1929.

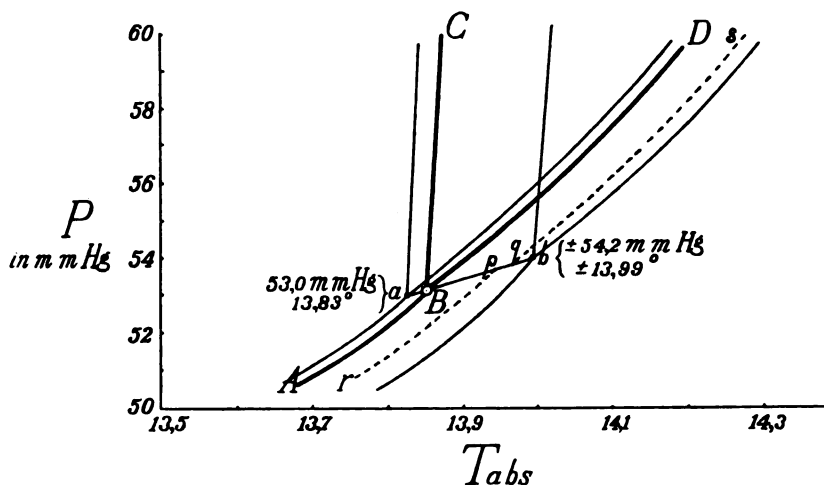


Fig. 7.

unter dem Dampfdruck beim unären Verhalten einstellt. In der $P.T.$ -Figur, welche wir jetzt noch näher besprechen müssen, fallen diese Punkte G, L, S in einem Punkt zusammen, weil die verschiedenen Zusammensetzungen dort nicht zur Äußerung gelangen. Das unäre Dreiphasengleichgewicht ist dort ein Tripelpunkt.

In der Voraussetzung, daß der Beginnsschmelzpunkt unter dem Dampfdruck sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert, wollen wir auch die $P.T.$ -Figur, welche ich in meiner ersten Mitteilung schon in groben Zügen angab, näher betrachten.

Die Tripelpunkte der Pseudokomponenten α und β sind angegeben durch a und b . Der Punkt a liegt bei $13,83^\circ$ abs. und $53,0$ mm Hg und b wird bei $13,99^\circ$ abs. und $54,2$ mm Hg liegen, wenn die Linie ab , welche die Dreiphasenlinie für $S + L + G$ vorstellt, praktisch eine Gerade ist. Die Linien rp und qs geben die Dampfdrucklinien des festen und des flüssigen gewöhnlichen Wasserstoffs bei einem bestimmten Volum an. Ist das Dampfvolument, wenn man den Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck der Mischung mit 75 Proz. Ortho bestimmte, zufälligerweise sehr klein gewesen, und hat man den Anfang der Schmelzung beobachtet, dann werden die Zahlen $13,95^\circ$ abs. und $53,9$ mm Hg sich auf den Punkt p oder den Anfangsschmelzpunkt unter dem Dampfdruck beziehen. pq ist dann ein kleiner Teil der Dreiphasenlinie, welchen man hatte beobachten können.

Der Tripelpunkt des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht B wird sehr dicht bei dem Punkte a liegen und die unäre $P.T.$ -Figur wird gegeben durch die drei Linien AB (Sublimationslinien), BG (Schmelzlinie) und BD (Dampfspannungslinie der Flüssigkeit), von welcher die letzte natür-

lich dort endet, wo sie die kritische Kurve des Pseudosystems trifft, d. h. in dem unären kritischen Punkte. In der $T.X.$ -Projektion geht die kritische Kurve durch das Maximum der kontinuierlichen Dampf-Flüssigkeitsschlinge des unären Systems. Weitere Besonderheiten findet man in „Die Theorie der Allotropie“.

Schließlich sei noch bemerkt, daß, wie Fig. 6 wahrscheinlich macht, der feste Wasserstoff in innerem Gleichgewicht eine Mischkristallphase sein wird, welche sehr reich an α (Para) ist und deshalb in Zusammensetzung stark von gewöhnlichem festen Wasserstoff abweichen wird¹⁾.

1) Es sind, wie bekannt, schon einige Jahre Untersuchungen im Laboratorium des Verfassers im Gange mit dem Ziel, die inneren Umsetzungen in sogenannten einfachen Stoffen durch intensive Trocknung zu hemmen und dann durch fraktionierte Destillation ihre Komplexität zu beweisen. — Das war dem Verfasser in verschiedenen Fällen schon gelungen, als dieselbe Tatsache von anderer Seite bei dem einfachsten Stoff, dem Wasserstoff, aber ohne vorangehende intensive Trocknung, gefunden wurde.

Verfasser studiert seit einigen Jahren die Halogene in obengenannter Richtung und in der letzten Zeit auch Stickstoff. Er hofft seine Resultate bald mitteilen zu können.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

(Eingegangen 16. Oktober 1929.)

Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs III.

Von A. Smits.

In meiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand¹⁾ zeigte ich, daß das innere Gleichgewicht zwischen den zwei Molekülarten α und β in den Grundzuständen α_0 und β_1 sich für verschiedene Temperaturen, nach der Formel

$$\ln K_{gr} = -\frac{Q}{RT} + c$$

oder nach der Boltzmannschen Gleichung

$$\frac{N_{\beta_1}}{N_{\alpha_0}} = \frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

berechnen läßt, wenn man für Q , den durch Beutler²⁾ aus den spektroskopischen Messungen von Hori³⁾ berechneten Wert 329 Cal, und für C den aus den statistischen Gewichten folgenden Wert 2,196 einsetzt.

Man sieht dabei sofort, daß der Maximumwert

$$(K_{Gr})_{T\infty} = 9$$

ist. — Es wurde weiter gezeigt, daß das totale innere Gleichgewicht sich nicht so leicht angeben läßt, weil man dann nach Dennison⁴⁾ den verschiedenen Rotationszuständen, deren Verhältnis sich mit der Temperatur ändert, Rechnung tragen muß.

Aus dem durch Hori auf spektroskopischem Wege gefundenen Wert des Trägheitsmoments für das Wasserstoffmolekül läßt sich die Energie der verschiedenen Rotationszustände desselben Grundvibrationszustandes berechnen.

Die Energie des Wasserstoffmoleküls in dem Rotationszustand m und in dem Grundvibrationszustand A_0 ist dann

$$E_{A_0}^m = Bm^2 + \beta m^4,$$

worin

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 j} = 57,770 \text{ cm}^{-1},$$

$\beta = 0,0165$, während $m = 1/2, 1 1/2, 2 1/2$ usw. (Nach der Theorie von Schrödinger ist aber

$$E_{A_0}^m = B \cdot m(m+1),$$

in welcher Formel $m = 0, 1, 2, 3 \dots$).

Aus den experimentellen Resultaten Horis hat Beutler nun berechnet, daß die Energiedifferenz zwischen den Rotationszuständen 0 und 1, d. h. zwischen den Grundzuständen der beiden Molekülarten, also zwischen α_0 und β_1 ,

329 Cal beträgt, was wir auf folgende Weise schreiben können:

$$E_{A_0}^{\beta_1} - E_{A_0}^{\alpha_0} = 329 \text{ Cal.}$$

Für den Übergang zwischen den α -Rotationszuständen z. B. von α_0 in α_2 , resp. α_0 in α_4 gilt:

$$E_{A_0}^{\alpha_2} - E_{A_0}^{\alpha_0} = 985 \text{ Cal.}$$

und

$$E_{A_0}^{\alpha_4} - E_{A_0}^{\alpha_0} = 3300 \text{ Cal.}$$

Für den Übergang zwischen den β -Rotationszuständen z. B. von β_1 in β_3 , resp. β_1 und β_5 bekommt man

$$E_{A_0}^{\beta_3} - E_{A_0}^{\beta_1} = 1646 \text{ Cal.}$$

und

$$E_{A_0}^{\beta_5} - E_{A_0}^{\beta_1} = 4630 \text{ Cal.}$$

Nun ist es möglich, aus diesen Energie-Werten bezüglich des Grundzustandes bei Einführung der statistischen Gewichte der verschiedenen Zustände die Totalzusammensetzung in total α und total β , also den Prozentgehalt der Pseudokomponenten α und β zu bestimmen.

Für einen bestimmten Rotationszustand m gilt nämlich:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{p_m \cdot e^{-\frac{E_m}{RT}}}{\sum p_m \cdot e^{-\frac{E_m}{RT}}}$$

wo N_m = Anzahl Moleküle in dem Rotationszustand m ,

E_m = die Energie dieser Zustände,

p_m = das statistische Gewicht des Zustandes m , und N = total Anzahl Moleküle.

Aus dieser Boltzmannschen Verteilung und auch aus dem experimentell gefundenen Verlauf der spezifischen Wärme von z. B. α (Para)-Wasserstoff folgt, daß auch bei niedrigen Temperaturen höhere Rotationszustände von den Pseudokomponenten vorkommen. — Bei Einführung der statistischen Gewichte 1 : 3 für die α und β -Zustände findet man, daß, während das totale innere Gleichgewicht bei $T = 0$ ganz an der α -Seite liegt, dieses bei höheren Temperaturen sich nach der β -Seite verschiebt und asymptotisch den Limitwert 25 Proz. α und 75 Proz. β nähert, welcher Wert theoretisch erst bei $T = \infty$ erreicht wird. Also

$$(K_{tot})_{T\infty} = 3.$$

Es ist jetzt interessant zu sehen, wie die Gleichgewichtskonstante des inneren Gleichgewichts zwischen den Grundzuständen α_0 und

β_1 , also $K_{gr} = \frac{(\beta_1)}{(\alpha_0)}$, und die Gleichgewichtskonstante des totalen inneren Gleichgewichts

$K_{tot} = \frac{(\beta)}{(\alpha)}$ sich mit der Temperatur ändern.

1) Proc. Kon. Akad. Amsterdam **32**, 951, 1929; Physik. Zeitschr. **31**, 172, 1930.

2) Zeitschr. f. Phys. **50**, 585, 1928.

3) Zeitschr. f. Phys. **44**, 850, 1927.

4) Proc. Roy. Soc. A, **115**, 483, 1927.

Man findet folgendes:

Inneres Gleichgewicht zwischen den Grundzuständen.

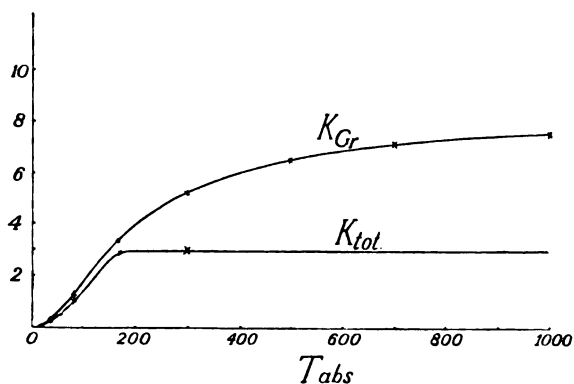
$T_{\text{abs.}}$	$K_{gr} = \frac{(\beta_1)}{(\alpha_0)}$
21,2°	0,004
42,5°	0,18
85°	1,28
170°	3,40
300°	5,18
500°	6,48
700°	7,10
1000°	7,63
2000°	8,29
∞	9

In der folgenden Tabelle ist neben dem Prozentgehalt bezüglich aller α (Para) und aller β (Ortho)-Zustände die Konstante des totalen inneren Gleichgewichtes angegeben.

Totales inneres Gleichgewicht.

T_{abs}	Totalzusammensetzung		$K_{\text{tot}} = \frac{(\beta)}{(\alpha)}$
	α (Para)	β (Ortho)	
21,2°	99,7	0,3	0,003
42,5°	85,8	14,2	0,17
85°	48,0	52,0	1,08
170°	25,3	74,7	2,95
300°	25,1	74,9	2,99
1000°	25+	75-	3-
2000°	25+	75-	3-
∞	25	75	3

Wenn wir diese Resultate graphisch darstellen, so bekommen wir nachstehende Figur.



Aus dieser Figur sehen wir nochmals deutlich, daß, während die Konstante des totalen inneren Gleichgewichtes oberhalb 300° abs sich beinahe nicht mehr ändert, die Konstante des inneren Gleichgewichtes zwischen den Grundzuständen immer noch steigt.

Die immer stärkere Näherung dieser Kurven speziell unterhalb 170° abs sagt, daß der Wasserstoff unterhalb dieser Temperatur sich immer stärker überwiegend in den Grundzuständen befindet, während bei höheren Temperaturen die höheren Rotationszustände immer mehr in den Vordergrund treten.

Es ist uns, wie in der Übersicht in der Zeitschr. f. phys. Chemie **129**, 33 (1927) gezeigt wurde, schon gelungen, bei einigen sogenannten einfachen Stoffen die Komplexität zu beweisen. Dieses wurde erreicht durch die Bemerkung, daß die flüssige oder feste Phase eines einfachen Stoffes sich, unter bestimmten Umständen, wie die Phase eines mehrkomponentigen Systems verhalten kann, und in dem Fall von SO_3 war es selbst möglich, einen Teil des Pseudosystems zu bestimmen und darzutun, daß in diesem Pseudosystem Verbindungen auftreten¹⁾.

Oft liegt es auf der Hand anzunehmen, daß die eine Pseudokomponente ein Polymeres der anderen ist. In anderen Fällen scheint eine Isomerie am wahrscheinlichsten zu sein, und 1923 wies Verfasser auf die Möglichkeit von der Existenz verschiedener Molekülarten hin mit viel feineren Unterschieden als bei gewöhnlicher Isomerie angenommen wird.

Man konnte aber in den untersuchten Fällen noch nicht mit Sicherheit sagen, zu welcher Kategorie der Unterschied zwischen den verschiedenen Molekülarten gehörte.

Das Eigentümliche ist nun dieses, daß der einfachste Stoff, den wir kennen, der Wasserstoff, sich nicht nur vollkommen nach der Theorie der Allotropie verhält, sondern, daß hier der Unterschied zwischen den verschiedenen Molekülarten dank der Arbeit von Heisenberg²⁾, Hund³⁾ und Dennison⁴⁾ mit Sicherheit angegeben werden kann. Dieser Unterschied ist ein feiner Unterschied, welchen wir eine feine Isomerie nennen können.

Wenn man die bei dem Wasserstoff erhaltenen Resultate übersieht, so erhebt sich die Frage, in welchem Zustande der gewöhnliche Wasserstoff sich befindet. — Oberhalb 170° abs verschiebt sich das totale innere Gleichgewicht nur sehr wenig und liegt dann ungefähr bei 25 Proz. α (Para) und 75 Proz. β (Ortho). Hieraus folgt, daß, wenn man z. B. bei gewöhnlicher Temperatur, Wasserstoff von ungefähr dieser Zusammensetzung in Händen hat, man noch nicht sagen kann, daß dieser Wasserstoff sich in innerem Gleichgewicht

1) Seit einigen Jahren studiert Verfasser die Halogene, und in der letzten Zeit auch den Stickstoff und Ammoniak in derselben Richtung. Er hofft bald seine Resultate sukzessive mitteilen zu können.

2) Zeitschr. f. Phys. **41**, 239, 1927.

3) Zeitschr. f. Phys. **42**, 93, 1927.

4) Proc. Royal Soc. **115**, 483, 1927.

befindet. Dieser Wasserstoff würde ein Nichtgleichgewichtszustand sein können, welcher z. B. bei einer anderen Temperatur oberhalb 170°_{abs} einen inneren Gleichgewichtszustand darstellte. Mittelst sehr genauer Messungen wird man dieser Frage hoffentlich nähertreten können, und was auch sehr interessant ist, man wird Wasserstoff verschiedener Herkunft untersuchen können, um zu sehen, ob oder inwieweit diese Produkte verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Es leuchtet ein, daß, auch wenn man Wasserstoff hat, der sich nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in inneres Gleichgewicht gesetzt hat, dieser Zustand der langsamen Einstellung dieses Gleichgewichtes wegen, bei Abkühlung resp. Verflüssigung in einen Nichtgleichgewichtszustand, d. h. in ein Gemisch von praktisch derselben Zusammensetzung, übergehen wird. Nur bei Anwendung geeigneter Katalysatoren oder Bestrahlung wird es vielleicht möglich sein zu erreichen, daß der Wasserstoff während einer langsamen Temperaturänderung, sowie während des Siedens, der Verdampfung, der Schmelzung resp. Verflüssigung und Erstarrung in innerem Gleichgewicht bleibt.

Amsterdam, Laboratorium voor algemeene en anorganische Chemie der Universiteit, 27. Oktober 1929.

(Eingegangen 5. November 1929.)

Widerstandsveränderungen bei längsgespanntem Nickeldraht.

Von Raghubir Singh Bedi.

Über die in unserem Institut vorgenommenen Versuche zur Klärung dieser Frage ist schon eine vorläufige Mitteilung veröffentlicht worden¹⁾. Das Problem ist jetzt näher untersucht worden durch Vornahme von solchen Spann- und Entspannzyklen an Nickeldrähten, a) daß die Ausdehnung nie die Stelle des geringsten Widerstandes des Drahtes überschreitet und b) indem wir den Draht über diesen Punkt des Widerstandsminimums hinaus bis zu verschiedenen genau festgelegten Punkten streckten. Die Wirkung von Spann- und Entspannzyklen an Kupfer-, Eisen- und Stahldrähten wurde ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen hier wiedergegeben werden. Alle

1) Physik. Zeitschr. 29, 951, 1928. I. B. Seth und Chetan Anand, Veränderungen im Widerstand beim Spannen von Nickeldraht. Siehe auch die Verbesserung hierzu in Physik. Zeitschr., 30, 32, 1929.

Experimente wurden an Drähten Nr. 26 S.W.G. vorgenommen; zur Bestimmung des Widerstandes wurde die Doppelbrückenmethode von Kelvin verwandt.

1. Das Widerstandsminimum und die Elastizitätsgrenze des Drahtes scheinen zusammenzufallen. Die Ausdehnung, bei welcher dieses Widerstandsminimum auftritt, wurde an verschiedenen Drähten gemessen. Eine große Zahl von Experimenten wurde dann einfach durch Spannen und Entspannen der Drähte und Beobachten der Ausdehnungen ausgeführt, um dadurch die Ausdehnung, die noch innerhalb der Elastizitätsgrenze liegt, festzustellen. Die Ausdehnung, die noch gerade vor die Elastizitätsgrenze fällt, stimmt fast überein mit der Stelle, an der das Widerstandsminimum liegt.

2. Nimmt man einen Zyklus von Spannen und Entspannen an einem Drahte vor, wobei man aber immer innerhalb der Elastizitätsgrenze bleibt, d. h. vor dem Widerstandsminimum, so liegt die Rückweglinie in der Dehnungswiderstandskurve ein wenig unter der Hinwegkurve. Dieser Unterschied tritt immer um so stärker in Erscheinung, je weiter wir uns vom Punkte des geringsten Widerstandes entfernen, so daß schließlich der Widerstand nach Vollendung des Zyklus kleiner ist als zu Anfang (siehe Fig. 1)

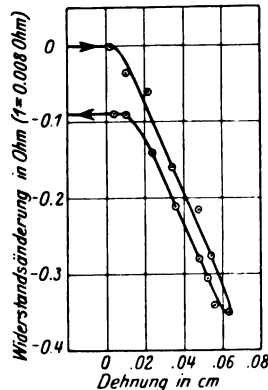


Fig. 1.

3. Wenn die höchste Dehnung in einem Zyklus der oben beschriebenen Art etwas über das Widerstandsminimum hinausgeht, bildet die Rückweglinie gewöhnlich mit der Hinwegkurve eine Doppelschleife von einer in der oben erwähnten Arbeit genau beschriebenen Art. Es muß hier noch erwähnt werden, daß der Draht in der Nähe des Widerstandsminimums einen ziemlich unstillen Zustand aufzuweisen scheint, und daß es, um zuverlässige Daten und die beschriebenen Doppelschleifen zu erhalten, nötig ist, zwischen den einzelnen Beobachtungen eine Pause von etwa 10 Minuten einzuschleiben.

4. Gehen wir weit über das Widerstandsminimum hinaus, sagen wir bis zu dem Punkt, wo der Widerstand ungefähr die Hälfte seines ursprünglichen Wertes hat, so liegt die Rückweglinie deutlich oberhalb der Hinweglinie in der Dehnungswiderstandskurve. Kommt der Draht nach Vollendung eines Zyklus jedoch wieder in eine entspannte Lage, so kann der endgültige Widerstand entweder größer oder kleiner oder sogar ziemlich derselbe sein wie zu Beginn des Zyklus.

5. Ist die Ausdehnung so, daß der Endwiderstand nach Überschreitung seines Minimumwertes gleich oder größer wird als der ursprüngliche Widerstand, dann wird die Rücklinie wieder über der Hinweglinie liegen. Je weiter wir uns von dem Widerstandsminimum entfernen, desto größer ist die Entfernung zwischen den beiden Wegen. Der Endwiderstand des Drahtes in entspanntem Zustand nach Vollendung eines vollständigen Zyklus von Spannung und Entspannung ist jetzt größer als der Anfangswiderstand, und je größer die Ausdehnung vor Beginn des Rückweges war, desto höher wird der Endwiderstand. Ein konstanter Zustand hat sich gebildet, nicht nur in bezug auf die elastischen Eigenschaften des Drahtes, sondern auch in bezug auf die elektrischen.

Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Beobachtungen veranschaulicht Fig. 2, welche zwei

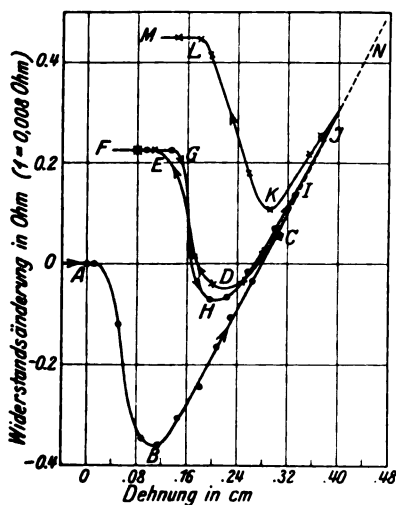


Fig. 2.

vollständige Zyklen an einem Draht darstellt; der Endwiderstand ist in jedem Falle vor Beginn des Rückweges ein wenig höher als der ursprüngliche Wert vor Beginn dieses Zyklus, als der Draht noch in ungespanntem Zustande war. Die Punkte auf der Hinweglinie sind durch Kreise gekennzeichnet, die der Rücklinie durch Kreuzchen. Die verschiedenen Hinweglinien

scheinen nach Überschreitung des Minimumwiderstandpunktes in dieselbe gerade Linie (CIJN in Fig. 2) einzumünden.

6. Gehen wir nach der periodischen Operation des vorhergehenden Abschnittes (5) wieder vorwärts, d. h. spannen wir den Draht wieder, so fällt die Kurve des neuen Hinweges fast mit der des eben passiert Rückweges zusammen. Daher ist in Fig. 2 der Rückweg der ersten periodischen Operation, nämlich CDEF, fast derselbe wie die Hinweglinie, FGHI, des zweiten Zyklus.

7. Die Abnahme des Widerstandes eines Drahtes von seinem ursprünglichen ungespannten Zustand bis zu seinem Widerstandsminimum-Zustand bleibt fast dieselbe, wenn die einzelnen Zyklen nacheinander vorgenommen werden. Daher ist in den Kurven der Fig. 2 der Abfall in allen Fällen beinahe derselbe, wie auch B und K beinahe gleich weit unter A und L liegen, während H und D auch nicht wesentlich anders unter F zu finden sind.

8. Sowohl die Gestalt als auch die Größe dieses Abfalles bleiben dieselben, unabhängig von der Entfernung des Anfangspunktes des Rückweges von der Elastizitätsgrenze.

Die Resultate dieses und des obigen Abschnittes (7) sind gefunden worden bei einer Reihe von Zyklen von Spannen und Entspannen an einem Draht bis zu seinem Bruche.

In jedem Zyklus wird die Hinweglinie fortgesetzt bis zu einem Widerstand, der ein klein wenig größer ist, als der Widerstand vor Beginn dieses Zyklus, wonach dann der Draht so lange entspannt wurde, bis er ganz lose war; auf dem Rückwege im Zyklus wurden keine Messungen vorgenommen, dann wurde eine gleiche Beobachtungsreihe für den nächsten Zyklus begonnen. Die Größe und die Gestalt dieser Widerstandsabnahmen war fast dieselbe; auch die Hinweglinien liegen nach Passieren der entsprechenden Minimumpunkte auf derselben geraden Linie, die CIJN der Fig. 2 entspricht.

9. Die Größe des Abfalles war jedoch nicht dieselbe, wenn die Experimente an verschiedenen Drähten gemacht wurden, die vorher verschiedenen Behandlungen von Strecken und Spannen unterworfen worden waren.

10. Es kann nichts Genaueres gesagt werden über die relative prozentuale Ausdehnung im Widerstandsminimumpunkt selbst im Vergleich zu der Ausdehnung, die bei Beginn der Zerreißgrenze erreicht wird; auch kann keine eindeutige Beziehung festgestellt werden zwischen der Widerstandsabnahme von seinem Normalwert (in ungespanntem Zustand) und seinem niedrigsten Wert oder der Totalzunahme des Widerstandes vor Zerreißen des Drahtes. Ich experimentierte mit verschiedenen Drähten, die ich

frisch von der Spule nahm und die ich verschiedenen „Vorgeschichten“ unterzog durch verschiedene Behandlung während verschiedener Zeiten; auch schob ich verschieden lange Ruhepausen vor Beginn der speziellen Untersuchung ein. In allen diesen Fällen war der oben definierte Prozentsatz sehr klein (zwischen 0,2 und 0,6 schwankend); die Totalzunahme des Widerstandes, welche hervorgebracht werden konnte durch Spannen des Drahtes bis zum Zerreißpunkt, variierte zwischen 40 und 100mal der ursprünglichen Widerstandsabnahme. Es muß aber erwähnt werden, daß alle Drähte, ungeachtet ihrer Vorbehandlung, die ursprüngliche Widerstandsabnahme zeigen, wenn sie vom ungespannten Zustande ausgehend gespannt werden. Wenn daher ein Draht sehr nahe seiner Elastizitätsgrenze ist, schon bevor die Spannoperation an ihm vorgenommen wurde, so wird selbstverständlich der oben genannte Prozentsatz größer sein.

11. Bei Kupfer-, Eisen- und Stahldrähten tritt eine gleichmäßige Zunahme des Widerstandes bei Ausdehnung der Drähte auf, wie man es infolge der Veränderung der Länge und des Querschnittes erwarten würde. Wird hier jedoch auch ein ganzer Zyklus von Spannen und Entspannen an einem Draht vorgenommen, so ist der Rückweg mit der Hinweglinie nicht identisch (in der Ausdehnungswiderstandskurve), sondern liegt ein wenig unterhalb. Dieses Verhalten ähnelt demnach dem von Nickeldrähten, die innerhalb der Elastizitätsgrenze gespannt wurden, wie das oben in Abschnitt 2 beschrieben wurde. Werden die Dehnungen über die Elastizitätsgrenze dieser Drähte (Cu, Fe usw.) hinaus fortgesetzt, so wird dadurch natürlich eine permanente Zunahme der Länge hervorgerufen. In diesem Falle ist dies jedoch mit einer Abnahme des elektrischen Widerstandes verbunden, im Gegensatz zum Falle des Nickeldrahtes, wo eine ständige Verlängerung ein ständiges Steigen des Widerstandes zur Folge hatte.

12. Es scheint jenen, als ob das elektrische Verhalten eines Nickeldrahtes wesentlich verschieden ist von dem eines Drahtes aus irgendeinem anderen Material. Es ergibt sich nicht nur eine Abnahme des Widerstandes beim ursprünglichen Spannen, sondern er ist für jede besondere Lage, nachdem die Elastizitätsgrenze überschritten worden war, größer, als er vor dem vorhergehenden Streckprozeß war. Bei anderen Drähten war der Widerstand unter ähnlichen Verhältnissen kleiner als vorher. Solch ein anormales Verhalten von Nickel muß auf irgendeiner Sonderheit im Aufbau des Nickelatoms beruhen. Auch in anderen Fällen, z. B. beim Stern-Gerlach-Versuch (Atomstrahl im Magnetfeld) zeigt Nickel ein abnormales Verhalten.

Das Vorhandensein eines Widerstandsminimums bei Nickeldraht kann vielleicht so erklärt werden, daß beim Dehnen des Drahtes die Atomstruktur so verändert wird, daß die elektrische Leitfähigkeit zunimmt, indem irgendwie die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit erhöht wird. Gleichzeitig muß infolge der geometrischen Veränderung der Form des Drahtes der Widerstand beim Spannen zunehmen. In den Anfangsstadien der Dehnung hat der durch Veränderung der inneren Struktur hervorgerufene Effekt das Übergewicht über den geometrischen Effekt, und man findet daher eine Abnahme des elektrischen Widerstandes. Nach Überschreiten der Elastizitätsgrenze überwiegt der geometrische Effekt, man beobachtet dann die erwartete Vergrößerung des Widerstandes bei Zunahme der Länge und Abnahme des Querschnittes.

Zum Schluß möchte ich nicht verfehlen, Herrn Prof. J. B. Seth, unter dessen Leitung und Aufsicht diese Untersuchung ausgeführt wurde, meinen Dank auszusprechen. Auch habe ich Herrn Chetan Anand zu danken, der eine Zeitlang zu Beginn dieser Arbeit in diesem Laboratorium arbeitete und großes Interesse meiner Arbeit entgegenbrachte, auch noch nach Verlassen unseres Institutes.

Lahore, Government College Physics Laboratory.

(Eingegangen 15. September 1929.)

Vorrichtung zum Schutze der Quecksilber-Dampflampen mit Wasserstromkühlung.

Von L. Piatti.

Beim Betrieb von Hg-Lampen, die mit fließendem Wasser gekühlt werden müssen, besteht bei langer Betriebsdauer die Gefahr, daß die Kühlung infolge von Unregelmäßigkeiten im Kühlwasserstrom versagt, was meistens ein Springen der Lampen zur Folge hat. Zur Beseitigung dieser Gefahr hat sich folgende Einrichtung¹⁾, die ich in Verbindung mit einer Lampe Lummer-Straubelscher Konstruktion laufend benutzt habe, als sehr praktisch erwiesen²⁾.

Um einen Wasserstrom von genügender Konstanz zu erlangen und im Kühlgefäß unter geeignetem mäßigen Drucke zu halten, wird dieses nicht unmittelbar an die Wasserleitung angeschlossen, sondern durch Vermittlung eines

1) Die Einrichtung kann von der Firma Emil Gundelach, Gehlberg (Thür.), die auch die Hg-Lampen liefert, bezogen werden.

2) Rend. R. Ist. Lombardo 61, Heft 11—15, 1928.

Expansionsbehälters V (Fig. 1), in dessen Boden drei Röhren eingelötet sind.

Von ihnen ist eine, A , mit der Wasserleitung a verbunden, die zweite B mit dem Einlaß b zum Kühlgefäß h . Die dritte Röhre C steigt im Innern des Behälters V um ungefähr $\frac{3}{4}$ seiner Tiefe, ist merklich weiter, als die andern zwei und endet unten in ein Becken w . Ihr oberes Ende dient zum Abfluß. Wenn sich die Speisung durch A hindurch derartig vollzieht, daß sie um ein wenig den Ablauf durch B übersteigt, wird der Flüssigkeitsspiegel in dem Behälter V ständig am oberen Rand der Röhre C eintreten. Der Behälter V ist in passender Höhe (2 m oder wenig mehr) über der zu kühlenden Lampe aufzuhängen.

Die Schutzvorrichtung E ist mittels eines Metall- T -Rohres (D in den Fig. 1 und 2) in die Ausflußleitung des Kühlgefäßes eingebaut und in der Hauptsache besteht sie aus einem gläsernen U-Rohre, welches senkrecht von einer passenden Stütze gehalten wird. Der innere gut kalibrierte

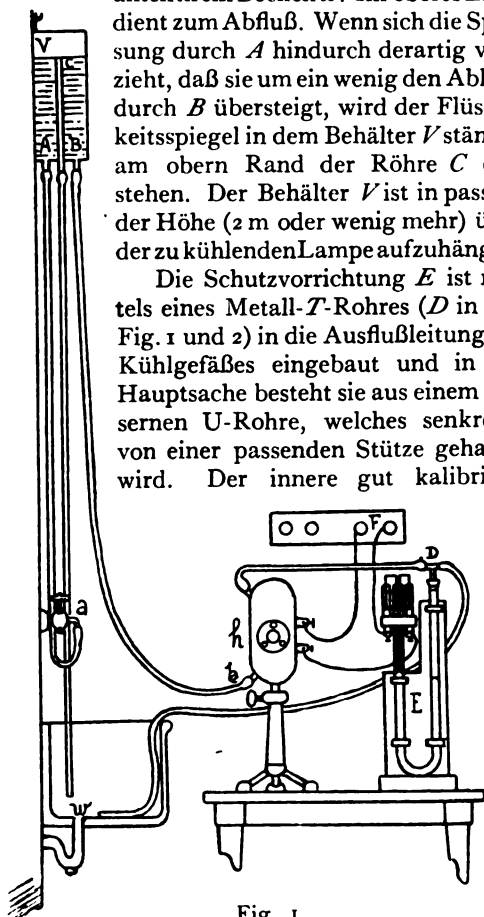


Fig. 1.

Durchmesser der Röhre beträgt 12 mm, die Länge der geradlinigen senkrechten Schenkel etwa 40 cm. In das U-Rohr wird Quecksilber eingefüllt, bis es etwa die Hälfte der beiden geradlinigen Schenkel füllt. Hierauf wird der eine davon (L in der Fig. 2) mit Wasser gefüllt und mittels eines gelochten Gummistopfens geschlossen, durch den der mittlere Zweig der Röhre D führt. In den andern Schenkel M wird dagegen ein Röhrchen G aus sehr dünnem Glas eingelassen, das unten geschlossen ist und einen flachen Boden hat. Es gleitet mit sanfter Reibung innerhalb M und dient als eine Art Kolben, der sich auf den Meniskus des Quecksilbers stützt. In seinem Innern schützt ein dünnes Korkscheibchen den Boden und darauf liegt eine kleine Schicht Quecksilber von einigen Millimeter Dicke. In das

Innere von M und G parallel zu ihrer gemeinschaftlichen Achse ragen 2 Drähte von 2 mm Durchmesser — x und y , die parallel und voneinander isoliert mittels Fiberscheibchen H und K gehalten werden. Der aus der Röhre M herausragende Teil dieser Drähte ist zweifach im Winkel gebogen, wie die Abbildung zeigt, so daß zwei weitere Zweige parallel zu den innern neben M herablaufen, die etwas kürzer sind. Sie münden in zwei Glasröhrchen W und Z von 8 cm Länge, die an beiden Enden offen und in zwei Löcher des Fiberblöckchens P gekittet sind, das auch 2 Drahtklemmen R und S in metallischer Ver-

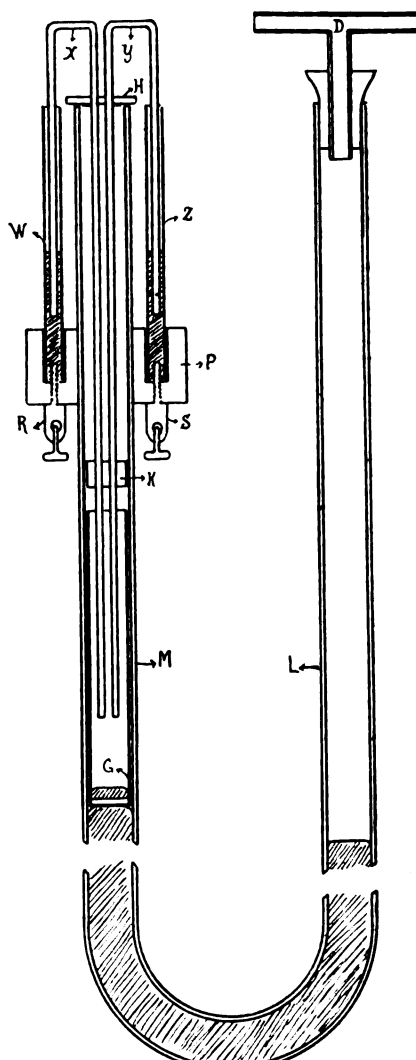


Fig. 2.

bindung mit dem Innern der Röhrchen W und Z trägt. Diese enthalten Quecksilber bis etwa zur Hälfte der eignen Länge. Das Blöckchen P ist auf die Röhre M gesteckt, längs welcher es sich mit harter Reibung schieben läßt. Die Stellung

des Fiberscheibchens H zu den Drähten x und y muß so geregelt sein, daß die unteren Enden der inneren Zweige der Drähte nicht in das in G enthaltene Quecksilber tauchen, wenn das Expansionsgefäß V leer und die Kühlströmung nicht vorhanden ist.

Bei diesen Bedingungen ist der Stromkreis der Batterie F , welcher die Lampe H durch die Vorrichtung hindurch speist (siehe Fig. 1 und

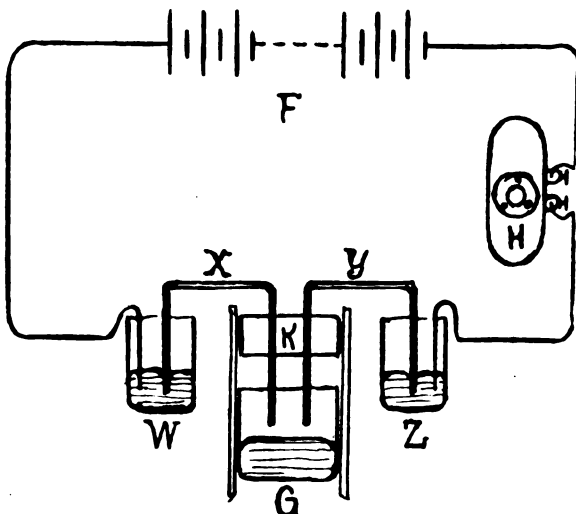


Fig. 3

Schema der Fig. 3) offen, und die Lampe kann nicht gezündet werden. Aber mit dem Einsetzen der Kühlströmung kann das Quecksilberniveau in Z unter Wirkung des dynamischen Druckes, der sich in D einstellt, sobald die Einzelteile der Anordnung richtig justiert sind, sinken und in M steigen und das Röhrchen G soviel heben wie nötig ist, damit die inneren Enden der Drähte x und y in das in G enthaltene Quecksilber eintauchen.

Hierauf kann die Lampe gezündet werden.

Wenn der Kühlstrom infolge Abschluß des Zufuhrrohres oder mangels Speisung des Gefäßes V aufhört, tritt ein Nachlassen des Druckes in D ein, das Röhrchen G sinkt in M und der Stromkreis der Lampe wird plötzlich unterbrochen.

Verschließt sich dagegen das Abflußrohr, so steigt der Druck in D sofort bis zum Werte des statischen Druckes, welcher dem vertikalen Unterschied zwischen D und dem Abfluß C entspricht. Das von dem steigenden Quecksilber in M gehobene Röhrchen treibt das System der Drähte x und y empor, so daß, wenn die Stellung des Blockchens P ordnungsgemäß reguliert worden ist, die Enden der äußeren Zweige der be-

sagten Drähte aus dem in W und Z enthaltenen Quecksilber heraustreten. Auch in diesem Falle wird der Stromkreis der Lampe unterbrochen, sobald die kühlende Strömung fehlt. Es bleibt bloß noch hervorzuheben, daß mit der beschriebenen Vorrichtung der elektrische Stromkreis, in welchem die Lampe eingeschaltet ist, dauernd vom Kühlwasser isoliert wird.

Pavia, Institut der Königl. Universität,
24. April 1928.

(Eingegangen 10. Januar 1929.)

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Innsbruck Dr. F. Hernler für organische Chemie.

Ernannt: Der ord. Professor der Höheren Mathematik an der Litauischen Universität in Kaunas O. Volk zum a. o. Professor der Mathematik an der Universität Würzburg, der Assistant Director des Department of Terrestrial Magnetism in Washington John A. Fleming zum Acting Director desselben Instituts.

Ehrung: Prof. Dr. M. Bodenstein (Berlin) wurde von der Technischen Hochschule Hannover für seine Verdienste um die Förderung unserer Kenntnisse auf den Gebieten der Gasreaktionen und der chemischen Wirkungen des Lichtes die Würde eines Dr. Ing. E. H. verliehen.

In den Ruhestand: Der Direktor des Department of Terrestrial Magnetism in Washington Dr. Louis A. Bauer (mit dem Titel Director emeritus).

Berichtigung: Zu 31, 88, 1930: Professor Albert Abraham Michelson ist nicht gestorben, sondern hat nur die Professur an der Universität von Chicago aufgegeben.

Gestorben: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Breslau Geh. Regierungsrat Dr. Adolf Kneser.

Gesuche.

Physikerin

Dr. phil. nat., bisher als Assistentin in Universitätsinstitut tätig, sucht passende Anstellung.

Angebote erbeten unter S. H. 24 an den Verlag der „Physikalischen Zeitschrift“.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.30 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis £ 4.30 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 16.30, im Ausland £ 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Biemarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 5

Ausgegeben am 1. März 1930

Nr. 801. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

W. Heitler, Der gegenwärtige Stand der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung. S. 185.—204.

Originalmitteilungen:

A. Wigand und E. Frankenberger, Über Beständigkeit und Koagulation von Nebel und Wolken. S. 204—215.

F. Běhounek, Ein Beitrag zu den Versuchen über die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles. S. 215—224.

R. Goldammer und H. Sack, Anomale Dispersion polarer Lösungen. S. 224—227.

K. L. Wolf, Über die Dipolmomente einiger organischer Moleküle. S. 227—229.

A. Smekal, Abhängigkeit der Zerreißfähigkeit und Streckgrenze des Steinsalzkrystalles von den Kristallisationsbedingungen. S. 229—232.

B. Duschnitz, Der Werdegang des elektrischen Lichtbogens. S. 232—240.

Besprechungen:

C. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. 1. Bd. 3. Aufl. S. 240.

Berichtigung. S. 240.

Tagesereignisse. S. 240.

Personalien. S. 240.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat

Quarz

Flußspat

Gips u. Glimmer

Steinsalz

Glas

B. Halle Nachfl.

Optische Werkstätten

Berlin-Steglitz



Überragend

sind unsere überall bekannten
aschefreien Filter Nr. 589 und 590.

Mit unseren

Rundfiltern

Faltenfiltern

Extraktionshülsen

Filtrirpapieren in Bogen

bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für
jedes Laboratorium.

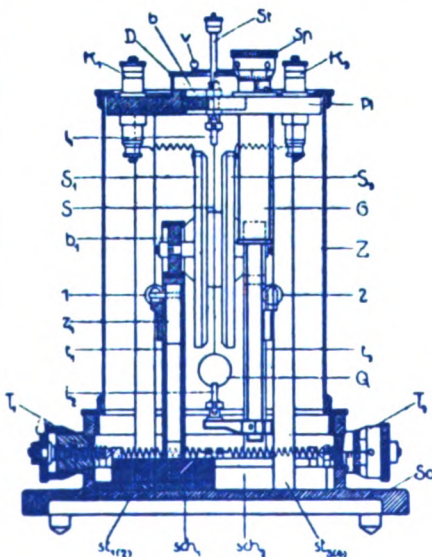
*Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden
Interessenten, versenden wir kostenfrei.*

Carl Schleicher & Schüll

DÜREN, Rheinland

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

M Ü N C H E N



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvano-
meter und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über
einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 5

1. März 1930

Redaktionsschluß für Nr. 7 am 10. März 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

W. Heitler, Der gegenwärtige Stand der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung. S. 185.

Originalmitteilungen:

A. Wigand und E. Frankenberg, Über Beständigkeit und Koagulation von Nebel und Wolken. S. 204.

F. Běhounek, Ein Beitrag zu

den Versuchen über die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles. S. 215.

R. Goldammer und H. Sack, Anomale Dispersion polarer Lösungen. S. 224.

K. L. Wolf, Über die Dipolmomente einiger organischer Moleküle. S. 227.

A. Smekal, Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit und Streckgrenze des Steinsalzkristalles

von den Kristallisationsbedingungen. S. 229.

B. Duschnitz, Der Werdegang des elektrischen Lichtbogens. S. 232.

Besprechungen:

C. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. 1. Bd. 3. Aufl. S. 240.

Berichtigung. S. 240.

Tagessereignisse. S. 240.

Personalien. S. 240.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Der gegenwärtige Stand der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung.

Von W. Heitler.

Einleitung.

Die Valenztheorie gestattet die Möglichkeiten der Molekülbildung, die ein Atom eingehen kann, durch eine einzige Zahl (bei Atomen mit mehreren Valenzstufen durch einige wenige Zahlen) — die Wertigkeit oder Valenzzahl n des Atoms — zu beschreiben. Diese Zahl besagt, daß das Atom n andere einwertige Atome oder $n/2$ zweiwertige usw. binden kann. Darüber hinaus kann kein weiteres Atom angelagert werden, die Valenzen sind abgesättigt.

Nun ist die Molekülbildung eine rein energetische Frage: Vom Vorzeichen der Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen hängt es ab, ob eine stabile Gleichgewichtslage existiert und die Größe der Wechselwirkungsenergie in der Gleichgewichtslage (Dissoziationsarbeit) ist ein Maß für die Stabilität des Moleküls. Man würde erwarten, daß das Kräftespiel zwischen den Atomen von dem mehr oder weniger komplizierten individuellen Bau jedes einzelnen Atoms abhängt; in der Tat gibt die Valenztheorie auch nur einen ganz rohen Bau, in den ein großer Teil der chemischen Tatsachen eingeordnet werden kann. Die Einzelheiten sind Fragen der individuellen Atomstruktur.

Es muß aber möglich sein, eine Theorie der Valenzkräfte zu geben, die das chemische Ver-

halten nur in dem groben Rahmen der Valenztheorie wiedergibt. Dies ist unsere Aufgabe.

In dieser ganzen Fragestellung ist implizite angenommen, daß die Bewegung der Atome (gemeint sind die Atomkerne) nach der klassischen Mechanik beschrieben werden kann, wobei als eingeprägte Kräfte zwischen den Atomen u. a. die Valenzkräfte wirken. Diese können aber keine der klassischen Mechanik bzw. Elektrodynamik bekannten Kräfte sein (z. B. Coulomb- oder Biot-Savartsche), die dem Vektoradditionsprinzip*) genügen. Die Coulombsche Wechselwirkung noch so komplizierter Ladungsverteilungen gibt immer Kräfte vom van der Waalsschen Typ, nicht aber solche mit dem Charakter der Absättigbarkeit (wenn es sich um neutrale Atome handelt und mit solchen allein beschäftigen wir uns).

Dagegen eröffnet die Quantenmechanik die Möglichkeit zur Darstellung der Valenzkräfte. Die Neuartigkeit der hier auftretenden Kräfte ist aber natürlich nicht so zu verstehen, als handle es sich um ein neues Elementargesetz. Die Quantenmechanik benutzt auch nichts anderes als die Coulombsche Wechselwirkung usw. Die Kinetik der Elementarladungen ist aber anders als in der klassischen Mechanik, und dies äußert sich schließlich darin, daß bei der klassisch beschriebenen Bewegung der Atomkerne scheinbar neue eingeprägte Kräfte wirken.

*) Vgl. die Diskussion bei F. London, Litvz. ²³⁾

Wir werden hier nicht untersuchen, wieweit es erlaubt ist, für die Kerne die klassische Mechanik zu benutzen, während man für die Elektronen die Quantenmechanik zugrunde legen muß. Die Berechtigung ergibt sich aus der Größe der Kernmasse gegenüber der Elektronenmasse und ist diskutiert in einer Arbeit von Born und Oppenheimer*).

Die Valenzzahl ist eine Eigenschaft der Atome. Der sinngemäße Weg, die Valenzkräfte zu erhalten, wird also folgender sein: Man untersucht die Wechselwirkung der Atome und bestimmt die Wechselwirkungsenergie als Funktion des Abstandes. Ihr typischer Verlauf wird in einer bestimmten Näherung wesentlich nur von den Valenzzahlen abhängen und dann zu einer Gleichgewichtslage der Atome führen, wenn Molekülbildung im Sinn der Valenztheorie möglich ist; dagegen zu einer Abstoßung der Atome, wenn dies nicht mehr möglich ist.

§ 1. Wechselwirkung zweier Wasserstoff-Atome (Lit. ¹⁾ ²⁾).

Um zu sehen, wie die Quantenmechanik zu einer Darstellung der Valenzkräfte führt, betrachten wir zuerst den einfachsten Fall, die Wechselwirkung zweier H -Atome. Wir erwarten, die Molekülbildung zu H_2 zu erhalten.

Die Kerne seien in dem Abstand R festgehalten, ihre Ortsvektoren seien $\mathfrak{R}_a$ und $\mathfrak{R}_b$ ($|\mathfrak{R}_a - \mathfrak{R}_b| = R$). Solange die Atome unbeeinflusst nebeneinander bestehen, wird die Bewegung des ersten Elektrons (Ortsvektor $\mathbf{r}_1$) um den Kern a im Grundzustand durch die Eigenfunktion

$$u_a(1) = u(\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_a) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{|\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_a|}{a_0}} \quad (1)$$

beschrieben. a_0 ist der Bohrsche Bahnradius im Grundzustand des Wasserstoffatoms. Analog wird das zweite Atom beschrieben durch

$$u_b(2) = u(\mathbf{r}_2 - \mathfrak{R}_b)$$

$|\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_a|$ kürzen wir künftig durch r_{a1} ab.

Die exakte Eigenfunktion des Gesamtsystems bei festgehaltenen Kernen genügt der Schrödingergleichung

$$L\psi(12) = \left[\Delta_1 + \Delta_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \right] \psi(12) = 0, \quad (2)$$

E ist die Gesamtenergie.

*) M. Born und W. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

Da wir die Wechselwirkungsenergie der beiden Atome zu kennen wünschen, d. h. die Energiedifferenz des Systems beim Abstand R gegenüber der Energie beim Abstand unendlich ($= 2E_0$, E_0 Energie des Wasserstoffgrundzustands), werden wir für (2) eine Lösung suchen, die in der Nähe der Lösung liegt, die die beiden nur zusammengedachten Atome bei großem Abstand beschreibt. Letzteres leistet die Produktfunktion

$$\varphi_1 = u_a(1) u_b(2). \quad (3)$$

Dasselbe leistet auch

$$\varphi_2 = u_a(2) u_b(1) \quad (3')$$

mit Vertauschung der Elektronen. Die hier auftretende Entartung heißt Austauschentartung. (3) und (3') sind nicht streng orthogonal, ihr skalares Produkt ist

$$(\varphi_1 \varphi_2) = \int \varphi_1 \bar{\varphi}_2 d\tau_1 d\tau_2 = \Delta(R). \quad (6a)$$

(Querstrich bedeutet konjugiert komplex). $\Delta(R)$ verschwindet für $R = \infty$, es besteht also eine Quasiorthogonalität für große R .

Der Differentialgleichung (2) mangelt der eigentliche Charakter eines Störungsproblems. Es läßt sich kein kleines Glied abtrennen derart, daß die Funktionen (3) und (3') dem Rest (den großen Gliedern) exakt genügen. Dies ist aber auch gar nicht nötig. Es genügt, zu wissen, daß (3) und (3') asymptotisch für großen Abstand (2) befriedigen. Wir setzen deshalb als exakte Lösung von (2) für endlichen Abstand an

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2\Delta}} (\varphi_1 + \varphi_2) + v_1 \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2\Delta}} (\varphi_1 - \varphi_2) + v_2 \\ E &= 2E_0 + \varepsilon. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Linearkombinationen sind so gewählt, daß wir die Annahme machen dürfen, v sei klein; sie sind ferner normiert (bis auf Glieder in v) und aufeinander orthogonal.

Mit (4) gehen wir in (2) ein und berücksichtigen, daß $u_a(1)$ usw. der gewöhnlichen Wasserstoffdifferentialgleichung genügen. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \sqrt{2 \pm 2\Delta} L(v) + \left(\varepsilon - \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R} \right) (\varphi_1 \pm \varphi_2) \\ + \left(\frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} \right) \varphi_1 \pm \left(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \varphi_2 = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Damit diese inhomogene Gleichung für v eine Lösung besitzt, ist notwendig, daß die Inhomogenität senkrecht steht auf der Lösung der homogenen Gleichung (2) (für den gleichen Eigenwert). Dieses ist per definitionem die volle Eigenfunktion (4). Schreibt man die genannte Be-

dingung auf und vernachlässigt Glieder in v , so erhält man die Störungsenergie

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{J_E \pm J_X}{1 \pm \Delta}$$

$$J_E = e^2 \int \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) |\varphi_1|^2 - \left(\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} \right) |\varphi_1|^2 \quad (6)$$

$$J_X = e^2 \int \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right) \varphi_1 \bar{\varphi}_2.$$

Der Bestandteil J_E läßt eine klassische Deutung zu. Da $|\varphi_a(\mathbf{r})|^2$ die vom ersten Elektron herführende Ladungsdichte am Kern a ist, bedeutet J_E nichts weiter, als die Coulombsche Wechselwirkung der Ladungen. Dabei sind in unserer Näherung (v klein) die Ladungswolken der Atome als steif betrachtet, unbeschadet der Wechselwirkung. Eine ähnliche klassische Deutung läßt das sogenannte Austauschintegral J_X nicht zu, zumal es schon mit zweierlei Vorzeichen auftritt.

Den Verlauf der Wechselwirkungsenergie zeigt Fig. 1. Daneben ist noch J_E eingezeichnet.

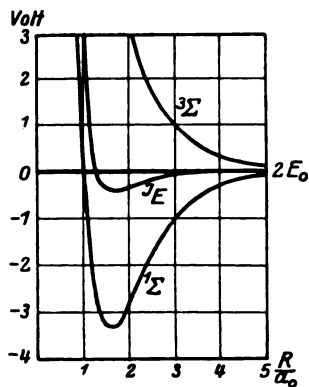


Fig. 1.

Wie man sieht, führt E_1 tatsächlich zur Molekülbildung, dagegen liefert E_2 stets Abstoßung der Atome.

Aus Fig. 1 geht hervor, daß für den Hauptcharakter des Verlaufs nicht J_E , sondern das Austauschintegral J_X maßgebend ist. Sein Vorzeichen ist negativ. Wenn es somit gelungen ist, die Valenzbindung zwischen zwei neutralen Atomen zu erhalten, so beruht sie in erster Linie auf dem typisch quantenmechanischen Austauschglied.

Aus der Figur liest man ferner die Molekülkonstanten: Trägheitsmoment, Dissoziationsarbeit und aus der Krümmung im Minimum die Eigenfrequenzen der Molekülschwingung ab. Die folgende Tabelle vergleicht die Werte mit der Erfahrung.

	theoret.	empir.	
Kernabstand	1,6	1,5	R/a_0
Dissoziationsarbeit	3,2	4,38	Volt
Grundschwingungsfrequ.	4,8	4,4	10^3 cm^{-1}

Die Übereinstimmung ist einigermaßen befriedigend. Es gibt indes andere Wege, die physikalischen Eigenschaften des Moleküls genauer zu bestimmen*). Zweifelloos ist unser Weg nicht der beste, um das fertige Molekül zu beschreiben**). Das ist auch nicht unser Ziel. Es ist aber der einzige Weg, um zu einem Verständnis der Valenzkräfte zu gelangen, weil die Valenzzahlen Atomeigenschaften sind. Über den Wert unserer Approximation wird im § 2 noch einiges gesagt werden.

Auch die Abstoßungskurve ($^3\Sigma$) hat eine sehr schöne experimentelle Bestätigung gefunden. Wie in § 7 gezeigt wird, gibt es angeregte Triplettzustände des H_2 -Moleküls (über die Bezeichnungen siehe unten). Diese können durch einen Quantensprung zu dem $^3\Sigma$ -Term von Fig. 1 übergehen; dabei dissoziieren die Atome. Es entsteht bei diesem Sprung ein kontinuierliches Spektrum, — das wohlbekannte H_2 -Kontinuum. Winans und Stückelberg***) haben den Intensitätsverlauf berechnet und in Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden.

Wir haben zwei Lösungen erhalten, über deren Bedeutung noch einiges gesagt werden muß. Die Schrödingerschen Eigenfunktionen beschreiben den Zustand eines Systems nicht vollständig, insofern der Elektronenspin nicht zum Ausdruck kommt. Zur vollständigen Beschreibung ist die Angabe des Spinmomentes eines jeden Elektrons in einer beliebigen festen Richtung, etwa der z -Richtung, notwendig; be-

kanntlich kann es nur die Werte $\pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ annehmen. Die entsprechende Verallgemeinerung der Schrödingerschen Theorie, die zuerst Pauli†) vorgenommen hat, führt zu Eigenfunktionen $\psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, \sigma_1 \dots \sigma_n)$, wo σ_i das Moment des i -ten Elektrons in der z -Richtung bedeutet. Statt dessen kann man auch mit 2^n gewöhnlichen Funktionen $\psi_{\sigma_1 \dots \sigma_n}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n)$

*) Es seien insbesondere die Arbeiten erwähnt, die vom Zweizentrenproblem ausgehen: H. Ludloff, Zeitschr. f. Phys. 55, 304, 1929; S. L. Wang, Phys. Rev. 31, 579, 1928.

**) Vom Zweizentrenproblem ausgehend haben Hund, Zeitschr. f. Phys. 1925—1929; Mullikan, Phys. Rev. 1925—29; Herzberg, Zeitschr. f. Phys., im Druck; Weizel, Zeitschr. f. Phys. 1928/29, mit großem Erfolg eine Systematik der Terme zweiatomiger Molekeln angestrebt.

***) Winans und Stückelberg, Proc. Nat. Ac. 867, 1928.

†) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 43, 601, 1927.

rechnen. Vernachlässigt man die energetischen Wirkungen des Spins, so hängen alle diese Funktionen von den räumlichen Koordinaten in gleicher Weise ab und gehören zum gleichen Eigenwert (sie sind nämlich Lösungen der gewöhnlichen Schrödinger Gleichung). Die Gesamtheit dieser Funktionen wird durch die Forderung des Pauliprinzipis eingeschränkt, welches besagt, daß nur solche Funktionen (oder Linearkombinationen von ihnen) in der Natur Bedeutung haben, die antisymmetrisch gegenüber einer Vertauschung der Elektronen (Spin und Koordinate) sind.

In unserem Fall erhalten wir statt der beiden Funktionen (4) zunächst deren acht (α_i bzw. β_i bedeutet die Werte $+\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ bzw. $-\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ für das i -te Elektron).

$$\psi_{1, \alpha_1 \alpha_2}, \quad \psi_{1, \alpha_1 \beta_1}, \quad \psi_{1, \alpha_1 \beta_2}, \quad \psi_{1, \beta_1 \beta_2}, \quad \psi_{2, \alpha_1 \alpha_2} \dots$$

Es ist praktisch, die Indizes α, β als symbolische Spinfunktionen hinter das ψ zu schreiben. Beachtet man, daß ψ_1 bei Vertauschung der Koordinaten symmetrisch ist, ψ_2 antisymmetrisch, so wird dem Pauliprinzip durch folgende vier Funktionen genügt:

$$\begin{aligned} & \psi_1(\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) \\ & \psi_2 \alpha_1 \alpha_2, \quad \psi_2(\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1), \quad \psi_2 \beta_1 \beta_2. \end{aligned} \quad (7)$$

Die erste gehört zu dem Eigenwert ε_1 , die zweite zu dem Eigenwert ε_2 . Beide Lösungen können also in der Natur vorkommen. Der eine Eigenwert ist dreifach (Triplet), der andere ist einfach (Singlet). Man veranschaulicht die Symmetrieverhältnisse der Spinfunktionen manchmal durch parallele bzw. antiparallele Stellung der Spinvektoren. $\uparrow\uparrow$ bzw. $\uparrow\downarrow$.

$$J_X = \frac{e^2}{a_0} \int \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{a3}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right) \psi(12) u(3) \bar{\psi}(23) \bar{u}(1).$$

Die Wurzeln sind

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = J_E - J_X \quad (3a)$$

$$\varepsilon_3 = J_E + 2J_X. \quad (3b)$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen lauten (ohne Normierung)

$$\begin{aligned} & \psi(12) u(3) - \psi(13) u(2) \\ & \psi(12) u(3) - \psi(23) u(1) \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\psi(12) u(3) + \psi(13) u(2) + \psi(23) u(1). \quad (4b)$$

Der Doppelwurzel entsprechend gibt es zwei unabhängige Funktionen (4a) zum Eigenwert (3a).

Das Pauliprinzip verlangt Antisymmetrie bei Zuhilfenahme des Spins. Aus (4a) kann man zwei antisymmetrische Funktionen bilden (Dub-

§ 2. Wechselwirkung $He-H$ (Lit. 1)).

Im vorigen Paragraphen wurde gezeigt, daß die quantenmechanische Austauschenergie zu einer Anziehung neutraler Atome führen kann. Unsere zweite Aufgabe ist, zu zeigen, daß sie den typischen Charakter der Valenzkräfte hat. Dies tun wir wieder an einem möglichst einfachen Beispiel, der Wechselwirkung eines Heliumatoms mit einem H -Atom. Hier ergibt die Valenztheorie keine Molekülbildung.

Das Heliumatom wird quantenmechanisch durch eine Eigenfunktion zweier Elektronen beschrieben, die in den Koordinaten der Elektronen symmetrisch ist

$$\psi(12) = \psi(21). \quad (1)$$

Man kann sie sogar näherungsweise durch das Produkt zweier gleicher wasserstoffähnlicher Funktionen darstellen: $u(1)u(2)$. Die Spins müssen antiparallel stehen: die vollständige Eigenfunktion lautet also

$$\psi(12)(\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1). \quad (1a)$$

Das Wasserstoffatom wird durch $u(3)$ beschrieben. Für das gemeinsame System bestehen die drei spinfreien Funktionen

$$\psi(12)u(3), \quad \psi(13)u(2), \quad \psi(23)u(1),$$

von denen geeignete Linearkombinationen als Approximationsfunktionen dienen. Unter den gleichen Voraussetzungen wie in § 1 ergibt sich die Störungsenergie aus dem Säkularproblem (ψ, u und folglich J_X sind reell, die Größe Δ lassen wir der Übersichtlichkeit halber weg).

$$\begin{vmatrix} J_E - \varepsilon & J_X & J_X \\ J_X & J_E - \varepsilon & J_X \\ J_X & J_X & J_E - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

mit

let), die zu (3a) gehören:

$$\begin{aligned} & [\psi(12)u(3) - \psi(23)u(1)] \alpha_1 \alpha_3 \beta_2 \\ & - [\psi(12)u(3) - \psi(13)u(2)] \alpha_2 \alpha_3 \beta_1 \\ & + [\psi(23)u(1) - \psi(13)u(2)] \alpha_1 \alpha_2 \beta_3 \end{aligned} \quad (5)$$

und dieselbe Funktion mit Vertauschung von α und β . Aus (4b) läßt sich aber überhaupt keine antisymmetrische Funktion bilden, da die Spinfunktion aus Produkten von nur zwei verschiedenen Faktoren α und β besteht. Dem Eigenwert (3b) kommt also keine physikalische Bedeutung zu.

Die Integrale J_E, J_X sind ganz ähnlich gebaut wie in § 1. J_E und J_X werden also vermutlich dem Vorzeichen und der Größenordnung nach mit den entsprechenden Integralen in § 1 übereinstimmen. (3a) liefert dann den gleichen Verlauf der poten-

tiellen Energie wie ε_2 in § 1, also Abstoßung. Ausschlaggebend für dieses Resultat ist, daß bei $He-H$ kein mit einem positiven Faktor versehenes Austauschglied auftritt, und dies beruht darauf, daß He eine abgeschlossene Schale besitzt — in Verbindung mit dem Pauliprinzip. Ähnlich wie das He -Atom wird sich auch für große Entfernung das fertige H_2 -Molekül verhalten, da dieses in seinem Bau dem He -Atom sehr ähnlich ist.

Das richtige chemische Verhalten wird durch das Austauschglied geliefert. Wir vermuten, daß auch in komplizierteren Fällen die Austauschkräfte das für das chemische Verhalten wesentliche sind. Es wird (§ 6) eine analoge Annahme über Vorzeichen und Größenordnung der Austauschintegrale nötig sein. Dann aber werden wir sehen, daß diese Annahme hinreicht, um einen großen Bereich chemischer Tatsachen zu erklären.

Es möge hier noch einiges über unser Näherungsverfahren gesagt werden. Ihrer Natur nach gilt unsere Näherung für große Entfernung. Aber nicht einmal für große Entfernungen kann sie quantitativ richtig sein. Wir haben die Deformation der Eigenfunktionen vernachlässigt (Annahme steifer Atome), was eine Vernachlässigung der Polarisierung bedeutet. Nun kann man aber sehen, daß die Polarisierung bei sehr großen Entfernungen numerisch die Austauschenergie überwiegt (beide sind dort allerdings sehr klein). Denn die Polarisationswirkungen nehmen nur mit einer bestimmten negativen Potenz von R ab, während die Austauschglieder exponentiell abnehmen. Trotzdem ist unsere Approximation sehr sinngemäß. Denn die Polarisierung ist nicht geeignet, die Valenzkräfte darzustellen. Sie liefert meistens nur Anziehung vom Typ der van der Waalschen Kräfte*). Wie die Erfahrung ferner zeigt, sind die wenigen existierenden „Polarisationsmoleküle“ immer sehr instabil und haben eine sehr viel lockerere Bindung als die „Austauschmoleküle“.

§ 3. Termsystematik**) (Lit. 3-8)).

Der Weg zum Verständnis der Valenzkräfte ist uns durch die einfachen Beispiele der vorigen Paragraphen vorgezeichnet. Um ihn allgemein fruchtbar zu machen, ist ein näheres Eingehen auf die Struktur quantenmechanischer Systeme erforderlich. Einen allgemeinen Überblick hierüber gestatten die Symmetrieeigenschaften der Schrödingergleichung. Wir können an

*) Von der Kleinheit der Polarisationswirkung kann man sich ein Bild machen, wenn man die Größenordnung der van der Waalschen Kohäsionskräfte im He -Gas betrachtet.

**) Der Leser, dem die folgenden Untersuchungen zu abstrakt sind, mag bis zu § 6 (5) überschlagen.

dieser Stelle aber keine mathematisch vollständige Darstellung geben, da der Raum nicht ausreicht, sondern müssen uns gelegentlich mit der Mitteilung der Resultate oder plausiblen Verallgemeinerungen begnügen.

Die Schrödingergleichung besitzt im allgemeinen die Eigenschaft, gegenüber gewissen Transformationsgruppen invariant zu sein*). Systeme in einem kugelsymmetrischen äußeren Kraftfeld lassen z. B. die Drehungen im Raum und die Spiegelung im Kraftzentrum zu; oder Systeme mit mehreren gleichen Partikeln lassen die Vertauschungen dieser Partikeln zu. P sei eine bestimmte Transformation einer solchen Gruppe (Drehung, Vertauschung). $\psi_1 \dots \psi_f$ seien die orthogonal normierten, unabhängigen Lösungen der Schrödingergleichung

$$(H - E)\psi = 0. \quad (1)$$

Dann muß $P\psi_i^{**})$ gleichfalls eine Lösung von (1) zum selben Eigenwert E sein, d. h.

$$P\psi_i = \sum_k a_{ik}^P \psi_k. \quad (2)$$

wobei die a_{ik}^P gewisse Zahlen sind, die zusammen eine Matrix bilden. Führt man zwei Transformationen Q, P hintereinander aus (die so entstehende Transformation ist das Produkt PQ), so ist

$$PQ\psi_i = \sum_l a_{il}^P Q\psi_l = \sum_{l,k} a_{il}^P a_{lk}^Q \psi_k = \sum_k a_{ik}^{PQ} \psi_k$$

oder

$$a_{ik}^{PQ} = \sum_l a_{il}^P a_{lk}^Q.$$

Die Matrizen a_{ik}^P multiplizieren sich als Matrizen genau so, wie sich die Elemente der Gruppe als solche multiplizieren, sie bilden eine Darstellung der Gruppe. Dem Einheitsselement E ist die Einheitsmatrix $a_{ik}^E = \delta_{ik}$ zugeordnet. f heißt der Grad der Darstellung.

Geht man von dem System $\psi_1 \dots \psi_f$ durch eine orthogonale***)) Transformation (s_{ik}) zu f neuen orthogonalen Eigenfunktionen $\psi'_1 \dots \psi'_f$

$$\psi'_i = \sum_k s_{ik} \psi_k \quad (2)$$

über, so gilt $P\psi'_i = \sum_k a_{ik}^P \psi'_k$, wobei

$$a_{ik}^P = S(a_{ik}^P) S^{-1} \quad S \equiv (s_{ik}) \quad (3)$$

*) Für die elementaren Begriffe und Sätze der Gruppentheorie verweisen wir auf das bekannte Buch von Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. 2. Aufl. 1926.

**) $P\psi$ heißt, man übe in den Argumenten von ψ die Transformation P aus.

***)) Gemeint ist orthogonal im komplexen Sinn, d. h. unitär.

Darstellungen, die durch derartige Transformationen auseinander hervorgehen, nennt man äquivalent und betrachtet sie als nicht verschiedenen. Die Spur

$$a_{i,k}^P = \sum_{i=1}^f a_{ii}^P = \chi_P$$

ist invariant, man nennt sie den Charakter der Darstellung.

Grundlegend ist der Begriff der Irreduzibilität. Ein System von Matrizen a_{ik}^P (P kann eine endliche, eine abzählbar oder nicht abzählbar unendliche Menge von Elementen durchlaufen) heißt reduzibel, wenn es möglich ist, alle mittels einer von P unabhängigen Transformation S auf die Form einer „Stufenmatrix“ zu bringen.

$$S(a^P)S^{-1} = \begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{bmatrix} \text{ für alle } P \text{ gleichzeitig. (4)}$$

Ist das nicht möglich, so heißt das System irreduzibel. Für ein System irreduzibler Matrizen gilt der

Satz 1: Ist A eine Matrix, die mit allen a^P vertauschbar ist, $A(a^P) = (a^P)A$, so muß A ein Vielfaches der Einheitsmatrix sein $A = cE$.

Wenn eine Darstellung reduzibel ist, so bedeutet das nach (2), (3) und (4), daß die Eigenfunktionen $\psi'_1 \dots \psi'_f$ in Gruppen $\psi'_1 \dots \psi'_i$ und $\psi'_{i+1} \dots \psi'_f$ zerfallen, die bei Ausübung der Operation P sich nur untereinander transformieren, also $\psi'_1 \dots \psi'_i$ unter sich und $\psi'_{i+1} \dots \psi'_f$ unter sich. War die Darstellung irreduzibel, so ist eine derartige Zerspaltung unmöglich. E bleibt notwendigerweise f -fach entartet, solange die Differentialgleichung die entsprechende Transformationsgruppe zuläßt, unabhängig von ihrer speziellen Gestalt. Die Entartung wird auch nicht aufgehoben, wenn man zur Differentialgleichung Störungsglieder mit der gleichen Invarianzeigenschaft zufügt. Dagegen muß man bei reduziblen Darstellungen erwarten, daß E aufspaltet, indem die beiden Gruppen von Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten gehören werden. Wir sehen von solchen zufälligen Entartungen, die man aufheben kann, ohne die Invarianzeigenschaften der Differentialgleichungen zu verletzen, ab. Dann interessieren uns nur irreduzible Darstellungen.

Gehören zu einer Differentialgleichung mehrere Transformationsgruppen, $\mathcal{G}_1$ und $\mathcal{G}_2$, die nichts miteinander zu tun haben, d. h. vertauschbar sind (z. B. Vertauschung gleicher Teilchen und Drehungen), so gehören zu jedem Term (= Eigenwert) je eine irreduzible Dar-

stellung von $\mathcal{G}_1$ und von $\mathcal{G}_2$. Die ganze Transformationsgruppe ist das „direkte Produkt“ $\mathcal{G} = \mathcal{G}_1 \times \mathcal{G}_2$ (ein Element $P = P_1 \times P_2$ von $\mathcal{G}$ besteht aus dem gleichzeitigen Wirken von je einem Element P_1 von $\mathcal{G}_1$ und P_2 von $\mathcal{G}_2$). Übt man eine Operation P aus $\mathcal{G}$ aus, so transformieren sich die ψ gemäß einer Matrix — sie ist eine irreduzible Darstellung von $\mathcal{G}$ — die sich aus den irreduziblen Darstellungen von $\mathcal{G}_1$ und $\mathcal{G}_2$ zusammensetzt. Man schreibt sie am besten als „Übermatrix“*) mit mehreren Indizes

$$a_{i\lambda, k\mu}^P = a_{ik}^{P_1} \cdot a_{\lambda\mu}^{P_2} \quad (5)$$

($a_{ik}^{P_1}$ ist eine f_1 -reihige irreduzible Darstellung von $\mathcal{G}_1$, $a_{\lambda\mu}^{P_2}$ eine f_2 -reihige von $\mathcal{G}_2$, $a_{i\lambda, k\mu}^P$ ist $f_1 f_2$ -reihig.)

Analog kann man auch ein direktes Produkt definieren $a \times b$, wo a und b gleiche oder verschiedene irreduzible Darstellungen der gleichen Gruppe bilden. Transformieren sich gegenüber P die Funktionen $\psi_1 \dots \psi_{f_1}$ gemäß (a^P) , die Funktionen $\varphi_1 \dots \varphi_{f_2}$ gemäß (b^P) , so transformieren sich z. B. die $f_1 f_2$ -Produkte $\psi_i \varphi_j$ gemäß der $f_1 f_2$ -reihigen Darstellung $a^P \times b^P$. Diese kann natürlich reduzibel sein.

Die Gesamtheit der Darstellungseigenschaften eines Terms wollen wir seine Rasse nennen. Terme gleicher Rasse werden weitgehend gleiche Eigenschaften haben, sie haben gegenüber allen Transformationsgruppen gleiche Symmetrieeigenschaften. Wir betrachten die für uns wichtigen Gruppen etwas näher.

a) Die dreidimensionale Drehspiegelgruppe $\mathfrak{D}_3$. Hier ist es am leichtesten, die Lösungen der Schrödingergleichung direkt zu betrachten. Ein sehr allgemeines System, das diese Gruppe zuläßt, ist ein Elektron in einem beliebigen Zentralfeld. Die Eigenfunktionen sind bekanntlich die Legendreschen Kugelfunktionen, abgesehen von einem nur von r abhängigen Faktor.

$$\begin{aligned} \psi_{l,m} &= P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \\ m &= -l, -l+1, \dots, +l \\ l &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Dabei ist φ das Azimut um eine einmal festgewählte Achse, etwa die z -Achse, l ist die Azimutalquantenzahl $\left(l \frac{h}{2\pi}\right)$ der Gesamtdrehimpuls, vom Spin abgesehen, m die magnetische Quantenzahl (Drehimpuls um die z -Achse). Die Eigen-

*) Übermatrizen haben folgendes Multiplikationsgesetz:

$$a_{i\lambda, k\mu}^{PQ} = \sum_{l,\nu} a_{i\lambda, l\nu}^P a_{l\nu, k\mu}^Q$$

werte hängen nicht von m ab, jeder Eigenwert ist also $2l + 1$ -fach entartet. Die Transformationseigenschaften von (6) liefern unmittelbar die irreduziblen Darstellungen der Grade $2l + 1$. Sie sind die einzigen, nach denen sich die Lösungen der gewöhnlichen Schrödingergleichung transformieren. Terme, deren Eigenfunktionen sich gemäß den Darstellungen mit dem Drehimpuls $l = 0, 1, 2, \dots$ transformieren, nennt man $S, P, D, \dots$ Terme.

Wir interessieren uns für die Matrix, die der Drehung um die z -Achse um den Winkel α zugeordnet ist. Man liest aus (6) unmittelbar ab

$$(l^z)^{\alpha} = \begin{pmatrix} e^{il\alpha} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{i(l-1)\alpha} & & \\ & \ddots & \ddots & \\ 0 & \dots & \dots & e^{-il\alpha} \end{pmatrix} \quad (7)$$

$(l^z)^{\alpha}$ ist also Diagonalmatrix (die den anderen Drehungen zugeordneten Matrizen dann natürlich nicht).

Neben diesen Darstellungen der Grade $1, 3, 5, \dots$ gibt es noch andere der Grade $2, 4, 6, \dots$.*).

Sie spielen eine Rolle bei der Berücksichtigung des Spins. Spin nennt man die Eigenschaft des Elektrons, einen Drehimpuls der Größe $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ zu besitzen. Seine Komponente in der

z -Achse kann die zwei Werte $\pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ besitzen; deshalb gibt es auch zwei unabhängige Eigenfunktionen ψ_{α} und ψ_{β} (siehe § 1). Nun kann man aus der dort zitierten Arbeit von W. Pauli die Transformationseigenschaften dieser beiden ψ bei Drehungen entnehmen. Insbesondere erhält man für die Drehungen um die z -Achse

$$\frac{1}{2} l^z = \begin{pmatrix} e^{i\frac{1}{2}\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{1}{2}\alpha} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Hierbei ist angenommen, daß die ψ kugelsymmetrisch von den Koordinaten abhängen; wenn das nicht der Fall ist, so ist hier nur gleichsam eine Verdrehung der Spinvariablen allein gemeint**). Wir sehen, daß (8) die sinngemäße Verallgemeinerung von (7) für eine zweidimensionale Darstellung ist, verbunden mit einem Drehimpuls $\frac{1}{2}$ (Analogon zu l). Wir erraten jetzt auch, wie die irreduziblen Darstellungen der

*) Die Darstellungen $l = 1, 3, 5, \dots$ hängen eindeutig von den Drehwinkeln ab, $l = 2, 4, 6, \dots$ zweideutig. Für die Lösungen der gewöhnlichen Schrödingergleichung kommen aber nur die eindeutigen in Frage, Litvz. 3).

**) Spin und Koordinate sind, solange sie nicht durch magnetische Wechselwirkungen gekoppelt sind, voneinander ganz unabhängig. Man kann für sie z. B. verschiedene Koordinatensysteme benutzen.

Dimension $2s + 1$ aussehen werden für halbzahlige s (sie kommen bei Systemen mit mehreren Spin-Elektronen vor).

$$(s^z)^{\alpha} = \begin{pmatrix} e^{is\alpha} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{i(s-1)\alpha} & & \\ & \ddots & \ddots & \\ 0 & \dots & \dots & e^{-is\alpha} \end{pmatrix} \quad (9)$$

$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

Die Darstellungen von geradem Grad $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ sind notwendig mit halbzahligen Drehimpulsen s verknüpft.

b) Die zweidimensionale Drehspiegelgruppe $\mathfrak{D}_2$. Sie kommt in Betracht bei allen Systemen, die um eine Achse frei drehbar und an einer Ebene durch diese Achse spiegelbar sind, also insbesondere bei den zweiatomigen Molekülen, oder (besser gesagt) Zweiatomesystemen. Hier läßt sich aus den Eigenfunktionen allgemein ein Faktor der Gestalt

$$\psi_{+\mu} = e^{+i\mu\varphi} \quad (10)$$

abspazieren, der die Abhängigkeit vom Azimut φ um die Kernverbindungsline angibt. Die Eigenwerte hängen nur von μ ab, sind also, wenn $\mu \neq 0$ zweifach entartet*). Die Darstellungen sind zweireihig. Der Drehung um den Winkel α ist offenbar die Matrix

$$(\mu^{\alpha}) = \begin{pmatrix} e^{i\mu\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\mu\alpha} \end{pmatrix} \quad (11)$$

zugeordnet**). Bei Spiegelung geht $\psi_{+\mu}$ in $\psi_{-\mu}$ über, also ist

$$(\mu^{\alpha S}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

μ ist der Drehimpuls um die Achse, Terme mit $\mu = 0, 1, 2$, bezeichnet man als Σ, Π, Δ -Terme. Ist $\mu = 0$, so gibt es zwei einreihige Darstellungen, die der Spiegelung die Matrix $(+1)$ und (-1) zuordnen, der Drehung ist die Matrix $(+1)$ zugeordnet. Wir unterscheiden diese beiden Arten von Termen durch Σ' und Σ'' .

c) Spiegelung an einer Ebene. Besteht das Molekül aus zwei gleichen Kernen, so läßt es sich noch die Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Kernverbindungsline in der Mitte der Kerne zu. Es gibt die beiden Darstellungen $(+1)$ und (-1) . Eigenfunktionen, die sich nach diesen Darstellungen transformieren nennt man bzw. in den Kernen symmetrisch und antisymmetrisch.

*) Die Zweireihigkeit entspricht den beiden Drehsinnen um die Kernverbindungsline.

**) Man beachte, daß der reinen Drehgruppe als Abelsche Gruppe nur eindimensionale Darstellungen zugeordnet sind. In der Tat wäre auch (11) ausreduziert, wenn die Spiegelung nicht existierte.

d) Permutationsgruppe (symmetrische Gruppe). Wesentlich schwieriger ist die Gruppe der Vertauschungen. Wir können hier nicht von den „bekannten Lösungen“ der Schrödingergleichung ausgehen, da wir sie nur für zwei Partikel kennen.

Die Gruppe der Vertauschungen von n Partikeln besteht aus $n!$ Elementen. Jede Permutation läßt sich in bekannter Weise in Zykeln auflösen. Z. B. bedeutet $(1, 3)(2, 5, 7)$ die Permutation, die 1 in 3, 3 in 1, 2 in 5 usw. überführt. Transformiert man eine Permutation P mit einer anderen Permutation S , $P' = S P S^{-1}$ (S^{-1} ist die inverse Permutation zu S), so besitzt P' die gleiche Zykelnzerlegung wie P , nur sind die Zahlen 1, 2, 3... durch die Zahlen ersetzt, die aus ihnen mittels S hervorgehen. Man faßt alle Elemente, die aus einem festen Element durch Transformation hervorgehen, zu einer Klasse zusammen. Die Zahl der Klassen ist gleich der Zahl der Zerlegungen z von n in ganzzahlige Summanden, da zu jeder Art von Zykelnzerlegung eine Klasse gehört.

Jede Permutation P läßt sich aus Transpositionen zusammensetzen, z. B. ist $(123) = (12)(13)$. Gehört dazu eine gerade Anzahl von Transpositionen, so heißt P gerade sonst ungerade.

Nach (3) sind die Charaktere einer Darstellung nur Klassenfunktionen, da sie sogar invariant gegenüber beliebigen S sind.

Wir stellen die für uns wichtigen Eigenschaften der irreduziblen Darstellungen ohne Beweis zusammen. Sind a und b zwei verschiedene irreduzible Darstellungen, so ist

$$\sum_P a_{ik}^P b_{lj}^{P^{-1}} = 0. \quad (I)$$

Die Summation ist über alle Elemente der Gruppe zu erstrecken. Ferner

$$\sum_P a_{ik}^P a_{lj}^{P^{-1}} = \frac{n!}{f} \delta_{ij} \delta_{kl}, \quad (II)$$

f ist der Grad der Darstellung (a^P).

Trivial ist die einreihige Darstellung (1). Für jede andere irreduzible Darstellung gilt deshalb nach (I)

$$\sum_P a_{ik}^P = 0. \quad (12)$$

Für § 5 ist die sogenannte reguläre Darstellung sehr wichtig. Da sie $n!$ -Zeilen und Kolonnen besitzt, können wir die Zeilen mit den Elementen der Gruppe numerieren:

$$A_{R,S}^P = \delta_{R S^{-1} P^{-1}}, \quad (13)$$

($\delta_T = 1$ je nachdem, ob T das Einheitsselement E ist oder nicht), ist eine Darstellung. Sie ist reduzibel. Für ihre irreduziblen Bestandteile gelten die beiden Sätze:

Satz 2: in der regulären Darstellung ist jede irreduzible Darstellung so oft enthalten als ihr Grad beträgt *).

Satz 3: Die Zahl der irreduziblen Darstellungen, die in der regulären enthalten sind, ist gleich der Zahl der Klassen. Außer diesen gibt es keine irreduziblen Darstellungen. Man kann also jeder Zerlegung der Zahl n in ganzzahlige Summanden genau eine irreduzible Darstellung zuordnen.

*) Also ist $f_1^2 + f_2^2 + \dots = n!$, wenn $f_1, f_2 \dots$ die Grade aller verschiedenen irreduziblen Darstellungen sind.

§ 4. Zusammensetzung von Systemen. (Lit. 4-8)).

Die Berechnung der Wechselwirkung beliebiger Atome hat als Vorbedingung die Lösung der folgenden rein gruppentheoretischen Aufgabe: A und B seien zwei Systeme in je einem vorgegebenen Term. Diese beiden Systeme setze man zusammen zu einem gemeinsamen System — sei es nur gedanklich oder wirklich unter physikalischen Wechselwirkungen. Was für Terme entstehen dann für das zusammengesetzte System $A + B$?

Die Transformationsgruppe $\mathcal{G}_{A+B}$, die $A + B$ zuläßt, wird eine andere sein, als die Transformationsgruppen $\mathcal{G}_A$ und $\mathcal{G}_B$ die A und B einzeln zulassen. A und B seien z. B. zwei frei drehbare Atome. Dann ist $\mathcal{G}_A = \mathcal{G}_B = \mathcal{D}_3$ die dreidimensionale Drehgruppe. (§ 3). Dagegen läßt das Zweiatomesystem nur die Gruppe $\mathcal{D}_2$ zu, es ist also $\mathcal{G}_{A+B} = \mathcal{D}_2 \cdot \mathcal{D}_2$ ist eine Untergruppe von $\mathcal{D}_3$. Wir schreiben $\mathcal{D}_2 < \mathcal{D}_3$ ($<$ bedeutet: „ist enthalten in“). Die Elemente von $\mathcal{D}_2$ (Drehungen um die Kernverbindungsline) seien α .

Die Eigenfunktionen von A seien $\psi_{l,m}$, die von B seien $\varphi_{l',m'}$. Sie transformieren sich gemäß (l, b) bzw. (l', b'), § 3, (7). Die Eigenfunktionen des Zweiatomesystems transformieren sich wie gewisse Linearkombinationen der Produkte $\psi_{l,m} \cdot \varphi_{l',m'}$, nämlich wie die Eigenfunktionen nullter Näherung. Die Produkte aber transformieren sich gemäß $l, b \times l', b'$, § 3 (5). Die Transformationseigenschaften der gesuchten Linearkombinationen erhält man, indem man das direkte Produkt $l, b \times l', b'$ als Darstellung von $\mathcal{D}_2$ ausreduziert. Es ist praktisch, die Achse der Kugelfunktionen (z -Achse) in die Kernverbindungsline zu legen. Dann sind die Elemente α Drehungen um die Z -Achse. Nach § 3 (5) und (7) ist das direkte Produkt eine Diagonalmatrix, deren Diagonalglieder alle $(2l+1)(2l'+1)$ Produkte der Diagonalglieder von l, b und l', b' bilden. Demnach ist $l, b \times l', b'$ schon als Darstellung von $\mathcal{D}_2$ ausreduziert. Jedes Diagonalelement $e^{i\mu\alpha}$ gibt mit einem Diagonalelement $e^{-i\mu\alpha}$ eine Darstellung von „ a “ (§ 3 (11)), wenn $\mu \neq 0$. Außerdem jedes $\mu = 0$. Faßt man die Diagonalglieder in dieser Weise zusammen, so sieht man, daß die folgenden irreduziblen Darstellungen aufgereiht sind ($l \geq l'$):

$$\begin{aligned} l+l', l+l'-1, \dots, 1, 0, 0, \\ l+l'-1, \dots, 1, 0, 0, \\ \dots \\ l, l-1, \dots, 1, 0, \\ \mu = \quad \quad \quad l-1, \dots, 1, \\ \quad \quad \quad \dots \\ \quad \quad \quad l-l' \dots 1. \end{aligned} \quad (1)$$

Zu untersuchen wäre noch, welche von den Ter-

men $\mu = 0$ Σ bzw. Σ' -Terme sind. Wir gehen hierauf nicht ein.

Man kann die Zusammensetzungsregeln (I) anschaulich durch ein Vektormodell interpretieren. Man bilde alle richtungsgequantelten Vektorkomponenten von l auf die z -Achse. Sie sind $l, l-1, \dots, -l$. Diese addiere man zu den entsprechenden Komponenten von l' . Die Summe je zweier Komponenten ergibt ein μ , das ist der Drehimpuls um die Kernverbindungsline. Z. B. entstehen so aus zwei P -Termen drei Σ , zwei Π , ein Δ Term

Auch der Aufbau der Quantenzahl l aus den Beiträgen der einzelnen Elektronen (Hundsches Aufbau-Prinzip) läßt sich nach dem gleichen Verfahren behandeln. Wir werden es noch öfter anwenden.

Die Lösung der entsprechenden Aufgabe für die Gruppe der Vertauschung ist schwieriger. Die Einschränkung des Pauli-Prinzips erlaubt uns aber, sie im wesentlichen auf die eben betrachtete Aufgabe zurückzuführen.

Zu diesem Zwecke müssen wir den Spin der Elektronen berücksichtigen, also die vollen Funktionen $\psi_{i\sigma_1 \dots \sigma_n}$ betrachten (§ 1).

Gegenüber Vertauschungen der Argumente $1 \dots n$ genügen die f_σ -Funktionen für jedes feste Wertesystem $\sigma_1 \dots \sigma_n$ der irreduziblen Darstellung (a^P). Betrachtet man nun eine weitere Permutation P' , die nur die Spinvariablen $\sigma_1 \dots \sigma_n$ vertauscht*), so transformieren sich die $\psi_{i\sigma_1 \dots \sigma_n}$ bei festem i in sofort angebbare Weise gemäß einer 2^n -reihigen Darstellung (B^P) die reduzibel ist. ($\psi_{i\sigma_1 \dots \sigma_n}$ geht einfach in $\psi_{iP(\sigma_1 \dots \sigma_n)}$ über). Man kann sie durch Wahl geeigneter Linearkombinationen $\varphi_{i\sigma_1 \dots \sigma_n}$

$$\varphi_{i\sigma} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} a_{\sigma_1 \dots \sigma_n}^{\sigma} \psi_{i\sigma_1 \dots \sigma_n}$$

für jedes feste i ausreduzieren. Hierbei möge etwa die irreduzible Darstellung (b^P) vorkommen und die ersten f_b -Zeilen und -Kolonnen füllen. Betrachtet man endlich diejenige Permutation P'' , die die ganzen Rollen der Elektronen vertauscht, d. h. Spin und Koordinate, so transformieren sich die $\varphi_{i\sigma}$ gemäß $a^P \times b^P$. Das Pauliprinzip verlangt gegenüber P'' Antisymmetrie. Man muß also weiter linear-kombinieren

$$\psi = \sum_{i,\sigma} c_{i,\sigma} \varphi_{i\sigma}, \quad (2)$$

so daß ψ antisymmetrisch ist, d. h.

$$P''\psi = \eta_P \psi, \quad \eta_P = \begin{cases} +1 & \text{wenn } P \text{ gerade} \\ -1 & \text{,, } P \text{ ungerade} \end{cases}$$

*) P und P' sind an sich dieselben Permutationen, nur auf verschiedene Objekte angewandt.

Eine solche Linearkombination ψ läßt sich immer dann finden, wenn beim Ausreduzieren von $a^P \times b^P$ die einreihige Darstellung (η_P) vorkommt*). Man kann sich nach § 3 (I) und (II) ausrechnen, wann das der Fall ist. Es muß sein

$$(a^P) \text{ äquivalent } \eta_P b^P \equiv *b^P \quad (3)$$

oder was dasselbe ist ($*a^P$) äquivalent (b^P). Man kann ferner sehen, daß es dann auch nur ein solches ψ gibt. Die irreduzible Darstellung ($*b^P$) nennt man zu (b^P) reziprok.

In dem Beispiel von § 1 für zwei Elektronen ist B^P 4reihig. Die Reduktion von B^P liefert: Die Darstellung $b^P = (1)$ dreimal (die drei symmetrischen Spinfunktionen $\alpha(1) \cdot \alpha(2), \dots$ usw.) und die Darstellung (b^P) = (η_P) einmal (die antisymmetrische Spinfunktion $\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)$). Zu jeder Darstellung (b^P) gab es dort eine Darstellung (a^P) = ($*b^P$) für die allein von den Koordinaten abhängige ψ -Funktion. Für (b^P) = 1 transformiert sich ψ_2 nach (a^P) = (η_P) und gibt drei antisymmetrische Funktionen. Für (b^P) = (η_P) transformiert sich ψ_1 nach (a^P) = (1) und gibt eine antisymmetrische Funktion.

Ist (a^P) eine irreduzible Darstellung, nach der sich die Lösungen der gewöhnlichen Schrödingergleichung transformieren, so entsprechen diese einem in der Natur vorkommenden Zustand, wenn $a^*P = b^P$ in B^P enthalten ist. Die Frage ist nur noch, welche irreduziblen Darstellungen (b^P) das sind. Um dies zu entscheiden, untersuchen wir, wie sich die 2^n -Funktionen $\psi_{i\sigma_1 \dots \sigma_n}$ (i fest) bei Drehungen transformieren.

Nach § 3 transformieren sich die Eigenfunktionen ψ_α, ψ_β für ein Elektron bei Verdrehung der Spinvariablen allein gemäß ($\frac{1}{2}b^\alpha$).

Die 2^n -Funktionen $\psi_{i\sigma_1 \dots \sigma_n}$ transformieren sich dann gemäß dem direkten Produkt (n -Faktoren)

$$B^a = \frac{1}{2}b^\alpha \times \frac{1}{2}b^\alpha \times \dots \times \frac{1}{2}b^\alpha, \quad (4)$$

Für eine Drehung um die z -Achse ist (4) eine Diagonalmatrix, deren Diagonalelemente aus je n -Faktoren $e^{i\frac{1}{2}\alpha}$ oder $e^{-i\frac{1}{2}\alpha}$ bestehen. Es liegt nahe, solche Linearkombinationen der 2^n -Funktionen zu bilden, die (B^a) ausreduzieren. Dabei möge (b^a) p_s -mal vorkommen. Werden dies dieselben Linearkombinationen sein, die (B^P) ausreduzieren? Wir behaupten ja—in gewissem Sinn.

Zwei Linearkombinationen, die zu verschiedenen s gehören, werden zu verschiedenen Eigenwerten gehören und können sich auch bei Vertauschungen nicht „vermischen“. Vermischen werden sich höchstens die p_s ($2s+1$) Linearkombinationen von gegebenem s . Sie werden Vertauschungen gegenüber einer Darstellung (b^P) gehorchen. Man kann sogar zeigen (weil B^P mit B^a vertauschbar ist), daß (b^P) p_s -reihig ist

*) (η_P) ist eine Darstellung, weil eine gerade Permutation mit einer ungeraden multipliziert, stets ungerade ist, usw.

und $2s + 1$ mal vorkommt (die Rollen von ρ_s und $2s + 1$ sind vertauscht). Daß $(^s b^P)$ irreduzibel ist, wäre noch zu beweisen. Dies möge aber der Leser hier glauben.

Jeder irreduziblen Darstellung $(^s b^P)$, die in B^P enthalten ist und somit jedem in der Natur vorkommenden Term läßt sich also eine Quantenzahl s zuschreiben*). Die $\rho_s(2s + 1)$ Funktionen liefern nach (2) und (3) $2s + 1$ antisymmetrische, also in der Natur vorkommende Zustände, die zum selben Energiewert gehören. $2s + 1$ heißt die Multiplizität des Terms. Die Bezeichnung ist folgendermaßen: z. B. $^3P = \text{Triplet-P-Term}$, d. h. $s = 1$, $2s + 1 = 3$, $l = 1$.

In dem Beispiel § 1 für zwei Elektronen sind in der vierreihigen Darstellung B^a enthalten: $(^1 b^a)$ (dreireihig) einmal und $(^0 b^a)$ (einreihig) einmal. Zu $(^1 b^a)$ gehören die drei symmetrischen Spinfunktionen, $\alpha(1)\alpha(2), \dots$ usw. zu $(^0 b^a)$ die antisymmetrische Spinfunktion $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$.

Diese $2s + 1$ -fache Entartung wird erst aufgehoben, wenn die räumliche freie Drehbarkeit des Spins verletzt wird, d. h. durch ein Magnetfeld. In einem 2-Atomesystem bleibt sie noch erhalten, wenn man von den sehr kleinen magnetischen Wirkungen absieht (Gegensatz zu I!).

Wir haben jetzt nur noch die in (B^a) enthaltenen $(^s b^a)$ zu bestimmen. Nach (4) kennen wir B^a und nach § 3, (9) $(^s b^a)$. Eine unschwere Rechnung liefert: es kommen alle diejenigen $(^s b^a)$ vor, für die

$$n - 2s \text{ gerade und } 2s \leq n \quad (5)$$

ist (die Häufigkeit ρ_s interessiert uns hier nicht). Man mache sich klar, daß dieses Resultat äquivalent ist mit der Vektorzusammensetzung von n relativ zueinander richtungsgequantelten Vektoren der Länge $1/2$. s ist der Gesamtspinimpuls, analog dem Bahnimpuls l . s ist halb- bzw. ganzzahlig, wenn die Zahl der Elektronen ungerade bzw. gerade ist.

Nun ist auch klar, wie sich zwei Atome mit den Spinvektoren s_1 und s_2 zusammensetzen. Das Zweiatomesystem transformiert sich gemäß $^s_1 b^a \times ^s_2 b^a$. Dies muß als Darstellung von $\mathfrak{D}_3$ ausreduziert werden (der Spin bleibt räumlich drehbar!). Man erhält das Vektormodell für den Gesamtspin s

$$s = s_1 + s_2, \quad s_1 + s_2 - 1, \dots, s_1 - s_2 \quad (6)$$

Aus einem Triplet $s = 1$ und einem Dublet $s = 1/2$ z. B. entstehen ein Quartett $s = 3/2$ und ein

*) Um den Zusammenhang mit der früheren Literatur und zu § 3 zu haben, sei bemerkt: Der Darstellung $(^s a^P)$ gehört die Zerlegung $n = 2 + 2 + \dots + 2 + 1 + \dots + 1$ ($2s$ Einsen) zu der Darstellung $(^s a^P) \rightarrow (^s b^P)$ die Zerlegung

$$n = \binom{n}{2} - s + \binom{n}{2} + s.$$

Dublet $s = 1/2$. (1) und (6) geben die Zusammensetzungsregeln an.

Wir verzichten darauf, zu entscheiden, welche von diesen Termen für gleiche Kerne in diesen symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind.

§ 5. Störungstheorie (Lit. 9-15).

Wir betrachten zuerst das gewöhnliche n -Körperproblem, indem wir die Wechselwirkung der Elektronen als Störung auffassen. Dann ist das ungestörte Problem $n!$ -fach entartet; weitere Entartungen (z. B. Richtungsentartung) sollen nicht vorkommen. Die Eigenfunktionen lauten

$$\varphi_E = u_1(1) u_2(2) \dots u_n(n), \quad (1)$$

$$P_2 \varphi_E = \varphi_{P_2}, \dots, P_n! \varphi_E = \varphi_{P_n!}$$

wobei $E, P_2 \dots P_n!$ die $n!$ Permutationen der n Argumente sind, die Indizes $1 \dots n$ bezeichnen die n -Eigenschwingungen, auf die die n Elektronen verteilt sind (n Quantenzellen). Wir wollen sie zunächst als verschieden annehmen.

Die Störungstheorie führt auf Integrale

$$J_{R,S} = \int H_S \varphi_S \overline{\varphi_R} = \int H_E \varphi_E \overline{\varphi_{R S^{-1}}} = J_{R S^{-1}}. \quad (2)$$

Dabei haben wir die Störungsfunktionen H noch mit einem Index R versehen, weil gerade bei unserer Art der Störungstheorie H von R abhängt (siehe § 1). Die Störung der Funktionen (1) wird durch ein $n!$ -reihiges Säkularproblem gegeben. In der R -ten Zeile und S -ten Kolonne der Determinante steht $J_{R S^{-1}}$, in der Diagonale $J_E - \epsilon$. Man kann dieses Säkularproblem mit Hilfe der in § 3 (13) definierten regulären Darstellung $A_{R,S}^P = \delta_{R S^{-1} P^{-1}}$ auch so schreiben

$$\left| \sum_P A_{R,S}^P (J_P - \epsilon \delta_P) \right| = 0, \quad (3)$$

die Wurzeln von (3) sind gegenüber einer Transformation der Matrix $A_{R,S}^P$ unempfindlich. Wir können sie insbesondere vollständig ausreduzieren. Damit ist aber (3) in die irreduziblen Bestandteile zerfällt*):

$$\left| \sum_P {}^f a_{ik}^P (J_P - \epsilon_f \delta_P) \right| = 0. \quad (4)$$

${}^f a_{ik}^P$ ist eine irreduzible f -reihige Darstellung der symmetrischen Gruppe. Jede Darstellung kommt nach § 3 Satz 2 f -mal vor, d. h. jede Wurzel von (4) ist f -fach und man kann leicht sehen, daß sie gerade zu den f Eigenfunktionen gehört, die sich gemäß der irreduziblen Darstellung ${}^f a_{ik}^P$ transformieren.

Von Interesse ist die Summe aller Wurzeln ϵ_f

*) Statt δ_P kann man auch δ_{ik} schreiben, weil $a_{ik}^E = \delta_{ik}$.

von (4). Nach § 3 ist

$$\sum \varepsilon = \sum_P \chi_P J_P. \quad (5)$$

Auch die Summe der Quadrate $\sum \varepsilon^2$ läßt sich durch die Charaktere ausdrücken. Die ε^2 sind die Eigenwerte der Matrix

$$\left(\sum_P a_{ik}^P J_P \right)^2 = \sum_{P,Q} a_{il}^P J_P a_{lk}^Q J_Q = \sum_{P,Q} a_{ik}^{PQ} J_P J_Q$$

und es wird

$$\sum \varepsilon^2 = \sum_{P,Q} \chi_{PQ} J_P J_Q. \quad (6)$$

Wir denken uns nun, wir haben eine Reihe von Atomen mit $n_1, n_2, \dots$ Elektronen. Das erste Atom sei in einem Zustand u_i ($1 \dots n_1$), wobei die f_1 Funktionen u sich gemäß der irreduziblen Darstellung (s, b^r) der Gruppe g_{n_1} mit $n_1!$ Elementen transformieren. γ_1 sei ein Element dieser Gruppe. Entsprechend seien die andern Atome durch u'_k ($n_1 + 1, \dots, n_1 + n_2$) mit der Darstellung (s, b^r) etc. beschrieben.

Die Gruppe der Vertauschungen aller n Partikeln wollen wir $\mathcal{G}$ nennen. Sie besitzt eine Untergruppe $g = g_{n_1, n_2, \dots}$, die nur die Vertauschungen der Partikeln des ersten Atoms unter sich, des zweiten Atoms unter sich usw. enthält. g ist das direkte Produkt $g = g_{n_1} \times g_{n_2} \times \dots$. Man kann $\mathcal{G}$ nach Nebengruppen zerlegen:

$$\mathcal{G} = g + g X_2 + \dots + g X_n \quad a = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots} \quad (7)$$

$X_2 \dots X_n$ sind Elemente aus $\mathcal{G}$. Die Zerlegung (7) ist eindeutig, die X sind nur bis auf einen Faktor $\gamma = \gamma_1 \times \gamma_2 \times \dots$ (Element aus g) von rechts her bestimmt.

Für das Gesamtsystem sind die

$$g = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots} f_1 f_2 \dots \quad n = n_1 + n_2 + \dots \quad (8)$$

Produkte $u_i u'_k \dots$ asymptotische Eigenfunktionen bei großen Entfernungen. Sie transformieren sich gemäß $b^r = s, b^r \times s, b^r \times \dots$. Man würde dementsprechend ein Säkularproblem vom Grade g erhalten. Es ist aber praktisch, dieses auf ein $n!$ -reihiges „aufzublasen“, indem wir als Eigenfunktionen wählen: $\varphi_E = u_1 u'_1 u''_1 \dots$, sowie alle, die daraus durch die $n!$ Permutationen aller n Elektronen entstehen. Diese $n!$ Funktionen sind natürlich linear abhängig, da es nach (8) nur g linear unabhängige gibt. Entsprechend sind auch die Integrale J_P , die wir erhalten, linear abhängig voneinander. Von der Säkulargleichung (3) ist jetzt nicht allein ihr Verschwinden, sondern auch das Verschwinden aller g -reihigen Unterdeterminanten zu verlangen.

Man erhält genau wie vorhin die Determinan-

ten (3) und (4). Nur steht statt δ_P die Größe

$$\Delta_P = \int \varphi_E \varphi_P \quad (2a)$$

die nicht verschwinden muß, wenn $P \neq E$. Damit ist auch zugleich einer evtl. Quasiorthogonalität im Sinn von § 1 (6a) Rechnung getragen.

Von (4) sollen gewisse Unterdeterminanten verschwinden, die wir bestimmen müssen. Es ist nach (7)

$$\begin{aligned} & \sum_{P=E}^{P_n!} s a_{ik}^P (J_P - \varepsilon \Delta_P) \\ &= \sum_{X, \gamma} \sum_l s a_{il}^X s a_{lk}^{\gamma} (J_{X\gamma} - \varepsilon \Delta_{X\gamma}). \end{aligned} \quad (9)$$

Nun ist die Matrix $(s a_{ik}^{\gamma})$ eine Darstellung der Untergruppe g . Wir dürfen annehmen, sie sei als solche vollständig ausreduziert. Dann ist $s a_{ik}^{\gamma}$ entweder Null oder ein Element aus einer irreduziblen Darstellung von g .

Die Integrale $J_{X\gamma}$ und $\Delta_{X\gamma}$ haben nach (2) und (2a) die gleichen Transformationseigenschaften wie die Funktionen $\gamma u u' \dots$. Bei der Summation (9) erhält man also Faktoren

$$\sum_{\gamma} a_{ik}^{\gamma} b_{jm}^{\gamma}, \quad (10)$$

diese verschwinden nach § 3 I und II, außer wenn (a^r) äquivalent (b^r) . Unser Resultat ist also:

1. Die Säkulargleichung (4) besteht nur aus Nullen, wenn die Darstellung $(s a^r)$ (Darstellung für das Gesamtsystem) als Darstellung der Untergruppe g nicht die irreduzible Darstellung (b^r) enthält, nach der sich die ursprünglichen Eigenfunktionen $u_i u'_k \dots$ der Atome transformieren. Dies ist klar; denn die $(s a^r)$, welche (b^r) als irreduziblen Bestandteil enthalten, sind einfach die möglichen Darstellungen, die man durch Zusammensetzung der Atome mit den Spinimpulsen $s_1, s_2 \dots$ und den Darstellungen (s, b^r) , (s, b^r) erhält. Für 2 Atome wurde darüber im vorigen § 4 (6) ausführlich gesprochen.

2. Wenn die Darstellung $b^r = s, b^r \times s, b^r \times \dots$ — sie ist $f_1 f_2 \dots$ -reihig — beim Ausreduzieren von $(s a^r)$ p -mal vorkommt (etwa in den ersten $p \cdot f_1 f_2 \dots$ Zeilen), so füllt die Matrix (4) nur die ersten $p \cdot f_1 f_2 \dots$ Zeilen. Die übrigen Zeilen und Kolonnen sind mit Nullen besetzt. Wir dürfen also schreiben

$$\left| \sum_{P=E}^{P_n!} s a_{ix}^P (J_P - \varepsilon \Delta_P) \right| = 0, \quad (11)$$

wo $s a_{ix}^P$ die Matrix ist, die man aus $s a_{ik}^P$ erhält, wenn man das Stück der $p \cdot f_1 f_2 \dots$ ersten Zeilen und Kolonnen herauschneidet. Man kann

zeigen, daß der Rang von (11) p ist; es fließen aus (11) also p verschiedene Wurzeln. Wie spezialisieren (11) nach zwei Richtungen.

1) Alle Atome seien antisymmetrisch: $\gamma_1 u(1 \dots n_1) = \eta_\gamma u$ usw. ($f_1 = f_2 = \dots = 1$). Dann ist

$$J_{X\gamma} = \eta_\gamma J_X, \quad s_{a_{ix}}^\gamma = \delta_{ix} \eta_\gamma. \quad (12)$$

Wenn man keine Rücksicht darauf nimmt, daß die Eigenfunktionen verschiedener Atome nicht streng, sondern nur quasi orthogonal sind, darf man setzen

$$\Delta_{X\gamma} = \eta_\gamma \delta_X. \quad (13)$$

Dann aber läßt sich nach (4), (9) und (11) die Summe der Wurzeln sofort angeben (wir fügen noch die Diagonalglieder $\sum a_{ii}^P J_P$, die = 0 sind, hinzu)

$$n_1! n_2! \dots \sum s_\epsilon = \sum_P s_{\chi_P} J_P = \sum_{X,\gamma} s_{\chi_X} \eta_\gamma J_X = \sum_{X,\gamma} s^* \chi_X \eta_X J_X. \quad (14)$$

Analog wie oben findet man auch

$$(n_1! n_2! \dots)^2 \sum s_\epsilon^2 = \sum_{P,Q} s_{\chi_P Q} J_P J_Q = \sum_{X,X',\gamma,\gamma'} s^* \chi_X \gamma_X \gamma' J_X J_X' \eta_X \eta_{X'}. \quad (15)$$

Für die Zahl p der Wurzeln s_ϵ von (11) gibt eine ebenso einfache Überlegung

$$n_1! n_2! \dots p = \sum_\gamma s^* \chi_\gamma.$$

2) Es seien nur zwei Atome in Wechselwirkung. In § 4 wurde gezeigt, daß aus zwei Atomen mit gegebenen Spinimpulsen s_1 und s_2 nur höchstens ein einziger Term mit gegebenem s entsteht, (§ 4 (6)) ($p = 1$, Rang von (11) gleich 1). Also kann (11) nur eine Wurzel s_ϵ haben. (11) ist Diagonalmatrix

$$\sum_P s_{a_{ii}}^P J_P = s_\epsilon \sum_P s_{a_{ii}}^P \Delta_P. \quad (16)$$

Summiert man über alle i , so wird nach dem bei (11) gesagten

$$s_\epsilon = \frac{\sum s_{\chi_P} J_P}{\sum s_{\chi_P} \Delta_P} \quad (17)$$

§ 6. Theorie der Spinvalenz (Lit. ^{11), 16).}

Die Störungstheorie des vorigen Paragraphen läßt sich für die Valenztheorie leicht fruchtbar machen. Beschränken wir uns auf einen möglichst einfachen Fall: ein Atom mit n freien Leuchtelektronen komme in Wechselwirkung mit einem Atom mit m freien Leuchtelektronen

($n \geq m$). Das letztere Atom kann man wohl auch durch m einwertige Atome ersetzen. Die beiden Eigenfunktionen der Atome $u_a(1 \dots n)$ und $u_b(n+1 \dots m)$ seien jeweils antisymmetrisch in den Elektronen, also $\gamma u = \eta_\gamma u$. Irgendwelche weiteren Entartungen außer der Austauschentartung seien, wie schon in § 5 vorausgesetzt, nicht vorhanden.

In der Terminologie der Spinsymbolik heißt das, daß die n Spinvektoren des ersten Atoms unter sich parallel stehen, desgleichen die m Vektoren des zweiten Atoms. In Analogie zu § 1 werden wir erwarten, daß wir dann Molekülbildung erhalten, wenn die m Vektoren des zweiten Atoms die umgekehrte Richtung haben wie die des ersten.

Wir können entweder § 5 (14) für zwei Atome spezialisieren, oder, was bequemer ist, § 5 (16) für zwei antisymmetrische Atome. Wegen § 5 (12) und (13) wird (wir lassen die Quasiorthogonalität also außer Acht, dann ist

$$\sum_P s_{a_{ii}}^P \Delta_P = \sum_\gamma s_{a_{ii}}^\gamma \eta_\gamma = n! m! \quad (1)$$

$$n! m! s_\epsilon = \sum_{X,\gamma} s_{a_{ii}}^{X\gamma} J_{X\gamma} = \sum_{X,\gamma} s^* a_{ii}^{X\gamma} J_X \eta_X$$

Für $s^* a_{ii}^{X\gamma}$ können wir nach § 5 (12) schreiben

$$s^* a_{ii}^{X\gamma} = \sum_k s^* a_{ik}^X s_{ki}^\gamma = s^* a_{ii}^X,$$

$$\eta_X s^* a_{ii}^X = s_{ii}^X$$

Also schließlich:

$$n! m! s_\epsilon = \sum_X s_{ii}^X J_X \quad (2)$$

Die in J_X vorkommende Störungsfunktion H besteht aus additiven Gliedern, von denen jedes nur höchstens zwei Partikeln enthält. Wären die Eigenfunktionen streng orthogonal, so wären nur diejenigen J_X von Null verschieden, bei denen X ein einfacher Austausch von zwei Elektronen ist (oder wenn $X = E$). Da sie fast orthogonal sind, so werden die übrigen J_X wenigstens klein sein, und wir werden sie genau so wie Δ_X vernachlässigen. Die Summe $\sum_X$ ist also nur über $n \cdot m$ verschiedene X zu erstrecken, nämlich über jeden Austausch zwischen je einer der n einfach besetzten Quantenzellen des einen Atoms mit einer der m Zellen des anderen Atoms. Es bleibt noch s_{ii}^X für einen einfachen Austausch zu berechnen.

S seien die Elemente von $\mathfrak{G}$. Dann ist $\sum S X S^{-1}$ mit allen Elementen der Gruppe $\mathfrak{G}$ vertauschbar:

$$\sum_S R S X S^{-1} = \sum_S (R S) X (R S)^{-1} R$$

$$= \sum_S S X S^{-1} R$$

Es muß also nach Satz 1, § 3 $\sum a_{ik}^{SX S^{-1}} = c E$ ein Vielfaches der Einheitsmatrix sein und folglich

$$\sum_S a_{ii}^{SX S^{-1}} = c$$

Von dieser Gleichung bilden wir die Spur:

$$\begin{aligned} \sum_{S,i} a_{ii}^{SX S^{-1}} &= f_s c = \sum_S {}^s \chi_{SX S^{-1}} \\ &= (n+m)! {}^s \chi_X \end{aligned}$$

Also für einen einfachen Austausch $X = (12)$

$$\sum_S a_{ii}^{SX S^{-1}} = \frac{(n+m)!}{f_s} {}^s \chi_{(12)}$$

In der $\sum_S$ kommen alle $\binom{n+m}{2}$ Austausche von

zwei Elektronen (wir nennen sie T) $\frac{(n+m)!}{\binom{n+m}{2}}$ mal vor. Erstreckt man die Summe über jeden Austausch T nur einmal, so ist

$$\sum_T a_{ii}^T = \frac{1}{f_s} \binom{n+m}{2} {}^s \chi_{(12)}.$$

Von diesen Vertauschungen T sind $\binom{n}{2} + \binom{m}{2}$

Vertauschungen innerhalb der Atome (Elemente γ aus $\mathfrak{g}$), die übrigen sind die $n \cdot m$ Austausche X zwischen den Atomen. Nun gilt nach § 5 (12) für die Vertauschungen innerhalb des Atoms $a_{ii}^T = -1$. Da die Vertauschungen zwischen den Atomen alle gleichwertig sind, muß aus Symmetriegründen

$$a_{ii}^X = \frac{1}{nm} \left[\frac{1}{f_s} \binom{n+m}{2} {}^s \chi_{(12)} + \binom{n}{2} + \binom{m}{2} \right]. \quad (3)$$

Formel (2) und (3) gibt uns die Wechselwirkungsenergie der Atome für jedes s an, und zwar kommen nur noch vor die einfachen Charaktere ${}^s \chi_{(12)}$. Hätten wir § 5 (17) benutzt, so hätten wir alle Charaktere gebraucht. Diese Charaktere sind von Frobenius berechnet, Schur hat eine allgemeine Methode zu ihrer Berechnung angegeben, und schließlich hat Dirac einen sehr einfachen Weg gefunden zur Berechnung gerade derjenigen Charaktere, die für uns in Betracht kommen (vgl. den Anhang zu diesem Paragraphen). Nach (4) dieses Anhangs wird aus (3)

$$\begin{aligned} {}^s \epsilon &= J_E \\ &+ \left[\frac{n+m}{2} + \left(\frac{n-m}{2} \right)^2 - s^2 - s \right] \frac{\sum J_X}{nm} \quad (4) \\ &= J_E + k\bar{J}, \quad (2s = n + m \cdot n - m). \end{aligned}$$

Insbesondere erhält man für den kleinsten

Wert von $s = \frac{n-m}{2}$

$$\epsilon = J_E + m\bar{J} \quad \bar{J} = \frac{\sum J_X}{nm}. \quad (5)$$

Die Integrale J_X sind von ähnlichem Bau wie beim Wasserstoffmolekül, da wir uns auf S Terme beschränkt haben. Es ist deshalb wohl nicht sehr gewagt, wenn wir annehmen, J_X sei der Größenordnung und dem Vorzeichen nach gleich jenen Integralen*). Für die Molekülbildung ist dann der Faktor vor dem Austauschintegral entscheidend und man sieht aus (5), daß zwischen den beiden Atomen Molekülbildung möglich ist. Für große s wird der Faktor von $\bar{J}$ kleiner, schließlich negativ bis zu $-nm$, hier ist Molekülbildung sicher ausgeschlossen.

Dieses Resultat ist völlig äquivalent mit der Elektronenpaartheorie von Lewis. Von den $n+m$ Elektronen haben sich, wenn $s = (n-m)$ ist, m Paare mit antiparalleler Spinrichtung gebildet. Pro Paar wirkt eine Austauschenergie $\bar{J}$ und wir können (5) als den unmittelbaren Ausdruck dafür ansehen, daß zwischen den Atomen eine m -fache Bindung herrscht. Die Zahl der antisymmetrisch verbundenen Elektronen n eines Atoms ist seine Wertigkeit. Der tiefste Molekülzustand ist der kleinste Multiplizität, d. h.

$s = \frac{n-m}{2}$, für gesättigte Moleküle $n = m$ der Singlettzustand.

Die Rechnung läßt sich auch leicht durchführen, wenn außer den freien antisymmetrisch gebundenen Elektronen noch abgeschlossene Schalen („Paare“) da sind. Es ist am bequemsten, diese als eigene „Atome“ zu betrachten. Die Zahl der Terme wird durch die Anwesenheit der Paare nicht verändert, § 4 (6) gilt noch. Es gibt dreierlei Austausche: 1. Zwischen alleinstehenden Elektronen, oder einfach besetzten Zellen, X ; 2. zwischen einem Paar (doppelt besetzter Zelle) und einem alleinstehenden Elektron Y ; 3. zwischen 2 Paaren Z . Die Ausrechnung von § 5 (17) ergibt für diesen Fall

$${}^s \epsilon = J_E + \underbrace{k\bar{J}}_{\substack{\text{all.st. El.} - \\ \text{all.st. El.}}} - \underbrace{\frac{\sum J_Y}{\text{all.st. El.}}}_{\text{Paar}} - \underbrace{2 \frac{\sum J_Z}{\text{Paar}}}_{\text{Paar}} \quad (6)$$

wobei k die in (4) vorkommende Abkürzung ist. Elektronenpaare wirken demnach abstoßend. Nun sind sie aber meist viel fester gebunden als die Leuchtelektronen. Ihr abstoßender Einfluß wird die Bindungsstärke zwar vermindern, aber nicht aufheben.

*) Alle bisherigen Rechnungen bestätigen diese Annahme.

Anhang zu § 6. Berechnung der Gruppencharaktere.

Nach der Methode von I. Schur lassen sich die für uns interessanten Gruppencharaktere in der folgenden Weise berechnen. Es sei ${}^s\chi_{a_1 a_2 \dots}$ der Charakter für diejenige Permutationsklasse, die aus a_1 Zyklen mit einer Ziffer a_2 -Zyklen mit 2 Ziffern usw. besteht und s das Gesamtspinmoment, so bilde man die Charakteristik für die reziproken Charaktere mit irgend welchen Variablen $x_1, x_2 \dots$

$$\Phi_s^* = \sum_a \frac{{}^s\chi_{a_1 a_2 \dots} x_1^{a_1} x_2^{a_2} \dots}{a_1! a_2! \dots} \quad (1)$$

$$(a_1 + 2a_2 + \dots + na_n = n),$$

ferner die Funktionen

$$p_\nu = \sum_a \frac{x_1^{a_1} x_2^{a_2} \dots}{a_1! a_2! \dots} \quad (a_1 + 2a_2 + \dots + \nu a_\nu = \nu). \quad (2)$$

Dann ist

$$\Phi_s^* = p_{\frac{n}{2}+s} \cdot p_{\frac{n}{2}-s} - p_{\frac{n}{2}+s+1} \cdot p_{\frac{n}{2}-s-1} \quad (3)$$

durch Koeffizientenvergleich von (3) und (1) folgen die Charaktere, z. B. für die einfachen Klassen

$$\begin{aligned} {}^s\chi_E &= {}^s\chi_E = f_{s^*} = \frac{n! (2s+1)}{\left(\frac{n}{2}-s\right)! \left(\frac{n}{2}+s+1\right)!} \\ - {}^s\chi_{(12)} &= {}^s\chi_{(12)} \\ &= \frac{(n-2)! 2(2s+1)}{\left(\frac{n}{2}-s\right)! \left(\frac{n}{2}+s+1\right)!} \left(s^2 + s + \frac{n^2}{4} - n\right) \end{aligned} \quad (4)$$

Es ist häufig praktisch, die Summe von Charakteren zu bilden, die zu einer Untergruppe $g_{n_1 n_2 \dots}$ gehören. Bezeichnen wir

$$\frac{1}{n_1! n_2! \dots} \sum_y {}^s\chi_y = \varphi_{n_1 n_2 \dots} \quad (5)$$

so ist mit neuen Variablen $\omega_1, \omega_2 \dots$

$$\begin{aligned} \Phi_s^* &= \sum \varphi_{n_1 n_2 \dots} \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots \quad (n_1 + n_2 + \dots = n) \\ p_\nu &= \sum \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots \quad (n_1 + n_2 + \dots = \nu). \end{aligned} \quad (6)$$

Mit Hilfe dieser Größen wurden z. B. § 5 (14) und (15) für das Beispiel von § 11 ausgewertet. Eine sehr einfache Ableitung der Charaktere ${}^s\chi_{(12)}$ hat aus physikalischen Überlegungen heraus P. A. M. Dirac gegeben. Wir können hier nicht näher darauf eingehen (Lit. 14). Ferner hat F. Bloch*) vor kurzem eine sehr schöne und einfache Ableitung der Mittelwertformel § 6 (5) und Anhang (4) gegeben, die

Kern Elektron							
sym	sym	$u_a(1) u'_b(2) + u_a(2) u'_b(1) + u'_a(2) u_b(1) + u'_a(1) u_b(2)$					(2 a)
antis	sym	„	+	„	-	„	(2 b)
sym	antis	„	-	„	+	„	(2 c)
antis	antis	„	-	„	-	„	(2 d)

Sie sind paarweise bei Vertauschung der Elektronen symmetrisch (${}^1\Sigma$) und antisymmetrisch (${}^3\Sigma$) und paarweise bei Vertauschung der Kerne a und b symmetrisch und antisymmetrisch. Die vier Störungsenergien ergeben sich aus (2) un-

*) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. 57, 545, 1929.

keinen expliziten Gebrauch der Gruppentheorie macht. Ich habe noch nicht sehen können, ob seine Methode sich auch für die Wechselwirkung beliebiger Atome ebenso einfach anwenden läßt. Leider war das Manuskript zu diesem Bericht beim Erscheinen seiner Arbeit schon zu weit fertiggestellt, um sie gebührend zu berücksichtigen.

§ 7. Bindung angeregter Atome (Lit. 17), 18)).

In den bisherigen Paragraphen wurde die Voraussetzung gemacht, daß außer der Austauschentartung keine weitere Entartung vorliegt. Das bedeutet eine Beschränkung auf Atome in S -Zuständen und es bedeutet noch eine weitere Beschränkung, wenn die beiden Atome gleich sind. Sobald sich diese in verschiedenen Zuständen befinden, besteht noch eine Resonanzentartung, indem bald das eine, bald das andere Atom im tieferen Zustand sein kann. Ihren Einfluß auf die Verhaltensweisen der Atome wollen wir in diesem Paragraphen, den Einfluß der Richtungsentartung im nächsten Paragraphen studieren. Wir werden sehen, daß eines der Hauptresultate von § 6, daß nämlich Molekülbildung für die Terme kleinster Multiplizität eintritt, nicht mehr gültig bleibt.

Wir beschränken uns auf den einfachsten Fall: Ein H -Atom im Grundzustand und ein H -Atom auf der ersten Anregungsstufe mit der Hauptquantenzahl $n=2$ und der Azimutalquantenzahl $l=0$. Wir lassen die zufällige Entartung der Azimutalquantenzahl l beim Wasserstoff für den Augenblick außer acht.

Die Eigenfunktionen seien für den Grundzustand u , für den angeregten Zustand u' . Es gibt im ganzen vier Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} u_a(1) u'_b(2), & \quad u_a(2) u'_b(1), \\ u'_a(1) u_b(2), & \quad u'_a(2) u_b(1), \end{aligned} \quad (1)$$

die für große Entfernungen alle zu dem Eigenwert $E_0 + E'_0$ gehören. Die Störungstheorie würde ein vierreihiges Säkulärproblem geben, das aber sofort durch Wahl geeigneter Linearkombinationen von (1) vollständig reduziert werden kann. Diese Linearkombinationen sind, abgesehen von Normierungsfaktoren

mittelbar zu

$$e_{ss} = J_E + J_X + J' + J'_X \quad (3 a)$$

$$e_{as} = J_E + J_X - J' - J'_X \quad (3 b)$$

$$e_{sa} = J_E - J_X - J' + J'_X \quad (3 c)$$

$$e_{aa} = J_E - J_X + J' - J'_X \quad (3 d)$$

mit folgender Bedeutung der Integrale*)

$$\begin{aligned} J_X &= \int H u_a(1) u_b'(2) \overline{u_a(2)} \overline{u_b'(1)} \\ J' &= \int H u_a(1) u_b'(2) \overline{u_a'(1)} \overline{u_b(2)} \\ J_X' &= \int H u_a(1) u_b'(2) \overline{u_a'(2)} \overline{u_b(1)} \end{aligned} \quad (4)$$

Es treten hier neben den Austauschintegralen J_X noch solche auf, die einen Austausch der Anregungs-Energie J' , endlich solche, die einem Austausch von Partikeln und Energie entsprechen J_X' . Die Ausrechnung der Integrale von E. Hylleraas ergab folgendes Resultat (qualitativ Fig. 2): Zwei von den vier Lösungen ergaben Molekülbildung, zwei Abstoßung. Die beiden Zustände, die Molekülbildung ergeben, sind in den Kernen symmetrisch. In den Elektronen ist der eine symmetrisch ($^1\Sigma$), der andere aber antisymmetrisch ($^3\Sigma$). Umgekehrt gibt es einen in den Elektronen symmetrischen Zustand, der Abstoßung bedeutet, beides im Gegensatz zu § 6.

Die vorliegende Rechnung gibt ein vereinfachtes Modell für die angeregten Zustände der Alkaliatome und -moleküle. Für H selbst ist es nicht richtig, da die zufällige Entartung des Wasserstoffatoms nicht berücksichtigt wurde. Kemble und Zener haben die Rechnung vervollständigt. Der angeregte Zustand von H ($n = 2$) ist vierfach entartet:

$$\begin{aligned} l = 0, \quad m = 0; \quad l = 1, \quad m = 1; \\ l = 1, \quad m = 0; \quad l = 1, \quad m = -1. \end{aligned} \quad (5)$$

Das Gesamtsystem ist also 16fach entartet. $l = 0$ und $l = 1, m = 0$ liefern 8 Σ -Terme. Für sie interessieren wir uns nicht. $m = 1$ und $m = -1$ liefert nur vier Π -Terme. Sie bleiben zweifach entartet. Alle Zustände des Gesamtsystems treten in Gruppen zu vier mit den Symmetrieeigenschaften von (2) auf. Bildet man die Säkulargleichung mit den 16 Funktionen, die man aus (2) erhält, wenn u' die vier angeregten H -Eigenfunktionen (5) durchläuft, so ist diese Säkulargleichung schon weitgehend reduziert. Die Terme mit verschiedenen Symmetrieeigenschaften (2) sind schon abgespalten. Ferner sind die vier Störungsenergien abgespalten, die die vier Π -Terme liefern. Sie sind mit (3) identisch mit der gleichen Bedeutung der Integrale (4), wenn man unter u' die Eigenfunktion versteht, die die Quantenzahlen $l = 1, m = 1$ hat; $m = -1$ liefert dieselben Integrale. Fig. 2 zeigt das Resultat einer approximativen Auswertung für die Π -Terme, es ist qualitativ das Gleiche, wie bei der vereinfachten Rechnung von Hylleraas.

*) Wir haben die Rechnung schematisiert, indem wir die Δ weggelassen haben.

Die beiden Π -Terme des Moleküls lassen sich mit der Erfahrung vergleichen, da beim H -Molekül gerade diese beiden Terme bekannt sind. In der Figur sind die Potentialkurven für die empirischen Terme, soweit bekannt, gestrichelt

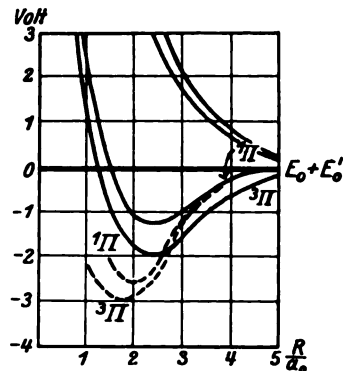


Fig. 2.

eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist wie in § 1 qualitativ und der Größenordnung nach vollkommen, quantitativ läßt sie, wie nicht anders zu erwarten, zu wünschen übrig.

§ 8. Richtungsentartung (Lit. 19)).

Im vorigen Paragraphen haben wir gesehen, daß die Betätigungsformen der Valenzkräfte unter dem Einfluß der Resonanzentartung vollkommen andere Gestalt annehmen. Ähnliches ist auch für die Richtungsentartung zu erwarten, wenn die Atome in Zuständen $l > 0$, d. h. $P, D, \dots$ -Termen sind. Für die Chemie werden die hier herrschenden Verhältnisse sogar sehr wichtig sein, da ein großer Teil der gewöhnlichen Atome einen P -Term als Grundzustand hat (z. B. die Sauerstoffgruppe und die Halogene). Eine Theorie der Bindung für diese Fälle existiert noch nicht, und zwar einfach deshalb, weil über die hier auftretenden Integrale nichts bekannt ist, und wir auch keinerlei Anhaltspunkte zu ihrer Abschätzung haben. Wir können deshalb hier nur einige heuristische Bemerkungen machen.

1. Es reagiere ein Atom A in einem P -Zustand mit einem Atom B in einem S -Zustand. Es entsteht nach § 4 je ein Σ - und ein Π -Term für jedes, nach § 4 (6) erlaubte s . Die Eigenfunktionen von A seien $u_m e^{im\varphi}$ ($m = -1, 0, +1$), die von B sei u_b . Man erhält für die Wechselwirkung analog wie in § 5 eine Säkulargleichung vom Grade 3. $\frac{n!}{n_1! n_2! \dots} f_a f_b$, die sich aber genau wie in § 5 bis auf eine Reihe von dreireihigen Säkulargleichungen reduzieren läßt. Jedes Integral J ist jetzt noch mit zwei Indizes zu

versehen

$$J_X^{m,m'} = \int H u_m e^{imq} u_b \overline{X u_{m'}} e^{-im'q} \overline{u_b} \quad (1)$$

Wie man sieht, ist aber

$$J_X^{m,m'} = J_X^m \delta_{m,m'}. \quad (2)$$

Somit reduzieren sich auch diese dreireihigen Säkulargleichungen nur auf ihre Diagonalglieder und man erhält die Störungsenergie

$$\begin{aligned} {}^s E_S &= \frac{\sum^s \chi_P J_P^0}{\sum^s \chi_P \Delta_P^0} \\ {}^s E_H &= \frac{\sum^s \chi_P J_P^1}{\sum^s \chi_P \Delta_P^1} \quad (\text{Doppelwurzel}) \end{aligned} \quad (3)$$

Das Ergebnis ist formal das gleiche wie in § 6. Die Störungsenergie muß wie dort monoton von der Multiplizität abhängen.

Wir wollen (3) noch für das Beispiel des *OH*-Moleküls etwas näher untersuchen. Das *O*-Atom hat in der äußersten Schale, der *L*-Schale, vier Elektronen, die sich in den drei Zuständen des ³*P*-Terms auf die drei Zellen (*m_s* = magnetische Quantenzahl eines Elektrons) folgendermaßen verteilen.

	<i>m_s</i> = 1	0	-1
<i>m</i> = 1	2	1	1
0	1	2	1
-1	1	1	2

Bezeichnen wir das Austauschintegral zwischen dem *H*-Atom und der Zelle *m* = 0 mit *J*₀ mit der Zelle *m* = 1 mit *J*₁. Aus (3) wird genau wie in § 6 (6) für die kleinste Multiplizität *s* = 1/2

$$\begin{aligned} {}^1 E_S &= J_E + \frac{1}{2} (J_1 + J_{-1}) - J_0 = J_E + J_1 - J_0 \\ {}^1 E_H &= J_E + \frac{1}{2} (J_0 + J_1) - J_1 = J_E - \frac{1}{2} (J_1 - J_0) \end{aligned} \quad (4)$$

alleinsteh. Paar
Elektr.

Je nachdem, ob *J*₁ — *J*₀ > 0, entspricht der *Σ* Term bzw. der *Π*-Term einem Molekülzustand. Es ist nicht bekannt, welches der Grundzustand des Hydroxyls ist*).

Analog kann man die Rechnung allgemein durchführen.

2. Wenn beide Atome in *P*-Zuständen sind, treten wirklich neue Resonanzglieder auf. Jedes Integral hat dann noch vier Indizes und es ist

$$\begin{aligned} J_{Xnn'}^{mm'} &= \int H u_{am} e^{imq} u_{bn} e^{in'q} X u_{am'} e^{-im'q} u_{bn'} e^{-in'q} \\ J_{Xnn'}^{mm'} &= 0 \text{ außer wenn } m - m' + n - n' = 0. \end{aligned}$$

*) K. F. Bonhoeffer und F. Haber, Zeitschr. f. physikal. Chemie, Abt. A 137, 263.

Der algebraische Teil der Rechnung ist ebenfalls leicht durchzuführen. Die Ausdrücke für die Störungsenergie sind aber schon ziemlich kompliziert, ihre Mitteilung lohnt nicht. Man kann an ihnen nur folgendes sehen: ^s*E* braucht nicht mehr monoton von *s* abhängen; es kann daher kein Einwand gegen die Theorie sein, daß z. B. *O*₂ einen ³*Σ*-Term als Grundzustand hat*).

§ 9. Prüfung der Theorie an chemischen Tatsachen (Lit. 19)).

Die Ergebnisse von § 6, die sich auf Atome in *S*-Zuständen beziehen, bestätigt das chemische Material in vollem Umfang. Das, was wir dort Spinvalenz genannt haben, deckt sich im wesentlichen mit dem chemischen Begriff „Valenz gegen Wasserstoff“. Es wurde dort behauptet: die Wertigkeit eines Elements in einem *S*-Zustand ist gleich der Zahl der freien, antisymmetrisch verbundenen Elektronen, d. h. 2 *s* oder um 1 kleiner, als die Multiplizität. Bei der Molekülbildung ist stets der Term kleinster Multiplizität, d. h. bei gesättigten Molekülen (*n* = *m*) der Term *s* = 0 (singlet) der stabilste Zustand.

Atome in *S*-Zuständen sind: 1. Edelgase (abgeschlossene Schalen, ¹*S*-Terme), 2. die Alkalien (1 Leuchtelektron in der *L*₁, *M*₁, ... Schale, ²*S*-Terme), 3. die Erdalkalien (2 Elektronen in der *L*₁, *M*₁, ... Schale, ¹*S*-Terme), 4. die Stickstoffgruppe (2 Elektronen in der *L*₁, *M*₁, ... Schale, 3 Elektronen in der *L*₂, *M*₂, ... Schale, *S*-Terme).

1. Die Edelgase sind nullwertig und bilden keine Moleküle. Das spektroskopisch bekannte *He*₂ entsteht aus zwei angeregten Atomen, wie es die Theorie verlangt; die Quecksilberedelgas-moleküle**) sind sehr instabil und beruhen auf Polarisation.

2. Die Alkalien sind sämtlich einwertig und geben unter sich und mit Wasserstoff Moleküle, die sämtlich einen ¹*Σ*-Term als Grundzustand haben. Die Bindungsfestigkeit ist bei den eigentlichen Alkalien geringer (0,5—1,5 Volt) als bei Wasserstoff. Hieran ist wohl zum Teil

*) Vor kurzem hat der Verfasser die ganz heuristische Vermutung ausgesprochen (Lit. 19)), daß der Besitz eines Drehimpulses *l* > 0 für ein Atom einer Valenz gleichkommt (*l*-Valenz). Ein solcher Valenzbegriff wäre die natürliche Verallgemeinerung der Spinvalenz. Nach § 4 kann man ja die Austausch-entartung als Richtungsentartung des Spinimpulses auffassen. Auch kann man sehen, daß er die notwendigen Absättigungseigenschaften hat. Einstweilen sind aber die Verhältnisse noch sehr ungeklärt — ich möchte in diesem Bericht nicht näher darauf eingehen.

**) Vgl. verschiedene Arbeiten von O. Oldenberg, Zeitschr. f. Phys. 1927—29.

die abstoßende Wirkung der untergebauten abgeschlossenen Schalen Schuld.

3. Die Erdalkalien sollten nullwertig sein. Im Gegensatz aber zu den Edelgasen ist es möglich, sie mit kleiner Anregungsenergie zu Triplettermen anzuregen. Dann ist auch homöopolare Zweiwertigkeit zu erwarten. (CaH_2 ?). Die Erscheinung, daß durch Anregung die Valenzzahl eines Atoms erhöht werden kann, spielt für die Chemie eine außerordentlich wichtige Rolle, z. B. beruht auch die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, wie wir sehen werden, sehr wahrscheinlich auf einer solchen Anregung.

4. Die Stickstoffgruppe ist nach Theorie und Erfahrung dreiwertig. Die Grundzustände aller Moleküle sind immer die kleinste Multiplizität (z. B. $^1\Sigma$ bei N_2 , $^3\Sigma$ bei NH). Durch Abionisation eines L_1 -Elektrons kann N^+ homöopolar vierwertig werden, und so das bekannte Ion $(\text{NH}_4)^+$ bilden. Mit Ausnahme von N selbst lassen diese Elemente sich leicht zu Sextettermen anregen (ein M_1 , ...-Elektron in die M_3 , ...-Schale). Vielleicht hat hierin die 5-Wertigkeit dieser Elemente (PF_5) seinen Grund.

Die anderen Elemente des periodischen Systems haben P -Terme als Grundzustand. Auch hier ist nach § 8 noch zu erwarten, daß die Ergebnisse von § 6 bis zu einem gewissen Grade gültig bleiben, wenn der Partner in einem S -Zustand ist. 1. Die Sauerstoffgruppe (4 Elektronen in der L_2 , M_2 , ...-Schale, ^3P -Terme) ist in diesem Sinn zweiwertig, wie es auch der Erfahrung entspricht. Schwer verständlich sind einige Stickstoff-Sauerstoffverbindungen N_2O , NO_2 ; NO dagegen ist als ungesättigtes Molekül mit zweiwertiger Bindung klar.

2. Die Halogene (5 Elektronen in der L_2 , M_2 , ...-Schale, ^2P -Terme) sind einwertig. Es ist bekannt, daß HCl , z. B. in freier Gasform homöopolar ist, seine Existenz ist mit der Theorie im Einklang.

5. Die Kohlenstoffgruppe sollte zweiwertig sein. Die bekannte Vierwertigkeit (in CH_4 usw.) erklärt sich durch Anregung zu einem ^5S -Zustand (Anregung eines L_1 -Elektrons in die L_2 -Schale). Die Tatsache, daß der vierwertige Kohlenstoff in dieser Weise angeregt ist, kann durch spektroskopisches Material sehr wahrscheinlich gemacht werden, und bildet eine der stärksten Stützen der Theorie (s. § 10).

Kompliziert und unübersichtlich sind die Bindungsverhältnisse, wenn beide Partner in P -Zuständen sind. Es sei an die vielgestaltigen Sauerstoff-Halogenen und Sauerstoffschwefelverbindungen erinnert. Es scheint nicht ohne Künstelei möglich zu sein, hier die Valenzauffassung streng durchzuführen und dazu gibt auch die Theorie keine Veranlassung. Man kann

vielleicht nur sagen, daß die Kompliziertheit der Tatsachen der Kompliziertheit der Theorie konform ist.

§ 10. Prüfung der Theorie an spektroskopischen Tatsachen (Lit. ²⁰⁻²²).

Die Untersuchungen von Birge, Franck und Sponer über die Bandenkonvergenz geben eine anschauliche Interpretation der Potentialkurven z. B. Fig. 1. Gedacht waren diese Kurven für jeweils festgehaltenen Kernabstand. In Wirklichkeit schwingen aber die Kerne um die Gleichgewichtslage, und zwar — ihrer großen Masse wegen — annähernd nach der klassischen Mechanik. Die Schwingungsenergie kann bis



Fig. 3.

zur Größe der Dissoziationsenergie wachsen; wird sie größer, so dissoziieren die Atome mit endlicher Geschwindigkeit. Die Quantelung der Schwingung führt zu einem System von diskreten Zuständen, die sich gegen eine Stelle hin, die Konvergenzstelle, häufen; an sie schließt sich ein Kontinuum an, das den dissoziierten Atomen entspricht (Fig. 3).

Die Theorie der chemischen Bindung macht Aussagen über die Zuordnung der Molekülzustände zu den getrennten Atomen; sie findet in den optischen Beobachtungen der Schwingungsquanten und ihrer Konvergenzstellen eine unmittelbare Prüfung.

Wir betrachten ein Beispiel, an dem sich unsere Auffassung von der Vierwertigkeit des

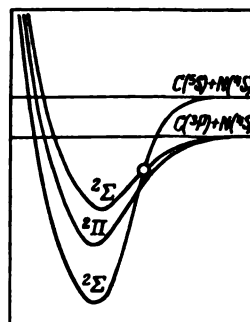


Fig. 4.

Kohlenstoffs illustrieren läßt, die CN -Banden. CN hat erfahrungsgemäß einen $^2\Sigma$ -Term als Grundzustand; darüber liegen ein $^2\Pi$ -Term und ein $^2\Sigma$ -Term (Fig. 4). Durch Verfolgung der Schwingungsquanten hat sich herausgestellt, daß

die Konvergenzstelle, zu der der tiefere $^2\Sigma$ -Term konvergiert, sehr wahrscheinlich höher liegt, als die, zu der die beiden angeregten Molekülzustände konvergieren (sie konvergieren beide zu der gleichen Stelle*). Die Kurven kreuzen sich also. Die Energiedifferenz der beiden Konvergenzstellen muß einer Anregungsenergie des C-Atoms entsprechen, weil die kleinste Anregungsenergie von N wesentlich größer ist als es die Extrapolation zuläßt. Die tiefere von ihnen wird dem Grundzustand von C (^2P) und N (^4S) zugehören. Das C-Atom ist hier zweiwertig, die Bindung mit N deshalb in den beiden angeregten Molekülzuständen zweifach. Die höhere Konvergenzstelle entspricht sicher einem ^5S -Zustand des C-Atoms, denn: die nächsten Triplettterme von C liegen erfahrungsgemäß zu hoch, und ein Singlet kann es aus gruppentheoretischen Gründen nicht sein (§ 4 (6)). C ist hier 4-wertig, die Bindung mit N ist (in dem tieferen $^2\Sigma$ -Term) dreifach. Man sieht hieraus sehr anschaulich, wie die Bindungsenergie durch die Erhöhung der Wertigkeit zugenommen hat, entsprechend § 6 (5).

Zu dem Beispiel sind noch einige kritische Bemerkungen notwendig. In dem Kreuzungspunkt der beiden Energiekurven ist der Eigenwert entartet. Nun hat es aber bekanntlich keinen Sinn, bei adiabatischen Veränderungen eine Energiekurve durch einen Entartungspunkt hindurch fortzusetzen. Man könnte ja auch auf adiabatischem Weg von dem tieferen $^2\Sigma$ -Term über die durch einen Kreis bezeichnete Kreuzungsstelle zu der tieferen Konvergenzstelle gelangen.

Zwar besteht keine Schwierigkeit, wenn die sich kreuzenden Terme verschiedene Rasse haben. Adiabatisch läßt sich die Rasse eines Terms nicht ändern. Also ist der Weg durch den Entartungspunkt eindeutig, und man kann den $^2\Pi$ -Term nur der tieferen Konvergenzstelle zuordnen.

Aber auch die Kreuzung der $^2\Sigma$ -Terme hat einen Sinn. v. Neumann und Wigner haben die Verhältnisse klargestellt. Sie haben zunächst bewiesen, daß (unter gewissen hier erfüllten Bedingungen) Terme gleicher Rasse sich überhaupt nicht kreuzen, sondern, wenn sie sich sehr nahe kommen, hyperbelförmig voneinander ausweichen (Fig. 5).

Nun ist aber die Geschwindigkeit, mit der die Kerne sich noch bewegen können, wenn die Bewegung adiabatisch gegenüber dem Elektronensystem sein soll, abhängig davon, wie weit die nächsten Elektronenterme entfernt sind. Sie muß außerordentlich verlangsamt werden, wenn ganz in der Nähe ein anderer Term ist (wie das

bei Fig. 4 empirisch festgestellt ist). Die Geschwindigkeit der gewöhnlichen Kernschwingung ist im allgemeinen adiabatisch. Sie ist aber nicht mehr adiabatisch in unserem „Quasikreuzungspunkt“. Hier werden Quantensprünge von dem einen Hyperbelast zu dem anderen stattfinden können. v. Neumann und Wigner haben

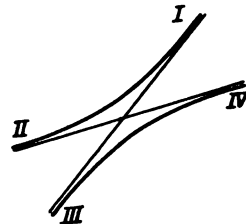


Fig. 5.

weiter gezeigt, daß bei genügend großen Geschwindigkeiten (die außerhalb der Kreuzungsstellen noch adiabatisch sein können) die Übergangswahrscheinlichkeiten gleich 1 sind, d. h. das System springt sicher von I nach III und von II nach IV (Fig. 5). Es verhält sich so, wie wenn die Kurven sich kreuzten.

Die Schwingungsquanten etwa des tieferen $^2\Sigma$ -Terms bilden eine stetige Folge, die sich über den Kreuzungspunkt hinaus bis zur oberen Konvergenzstelle stetig fortsetzt (nur an der Stelle, wo die Schwingungsenergie gleich der potentiellen Energie im Kreuzungspunkt ist, werden Anomalien auftreten). Es ist deshalb gerechtfertigt, die Schwingungsquanten über diese Stelle hinaus zu extrapolieren, wie es bei der Konstruktion von Fig. 4 geschehen ist. Hiermit ist die Bedeutung dieser Figur klar.

In der gleichen Weise rechtfertigt sich auch das Francksche Kriterium zur Unterscheidung von Ionenmolekül und homöopolarem Molekül: man verfolge die Schwingungsquanten: Führen sie in der Grenze zu neutralen Atomen, so ist die Bindung homöopolar.

§ 11. Mehratomige Moleküle (Lit. ²¹⁾, ²³⁾, ²⁴⁾).

Die bisherigen Verwertungen der Störungstheorie von § 5 bezogen sich nur auf zweiatomige Moleküle oder solche, bei denen ein Zentralatom von den übrigen Atomen umgeben ist (z. B. CH_4 usw.). Wir wollen jetzt wenigstens noch eine Anwendung der allgemeinen Störungstheorie auf mehratomige Moleküle machen. Die Schwierigkeit liegt hier darin, daß die Säkulargleichung § 5 (11) im allgemeinen nicht mehr einreihig ist, sondern zu einer algebraischen Gleichung höheren Grades führt. Diese läßt sich nur noch leicht lösen, wenn sie von zweiten Grad ist. Ein Beispiel dazu ist das folgende Modell: A sei ein zweiwertiges Atom in einem ^3S -Zustand, B ein ein-

*) Die Konvergenzstellen sind extrapoliert.

wertiges in einem ^2S -Zustand. Valenztheoretisch existiert ein Molekül: $B-A-A-B$. Wir nehmen an, es wirken nur Nachbaratome aufeinander. Die Austauschenergie zwischen den beiden Atomen A sei J_{AA} (sie hängt allein vom Abstand $A-A$ ab). Die Summe der Austauschenergie zwischen den beiden Paaren $A-B$ sei J_{AB} (die beiden Abstände $A-B$ seien gleich groß).

Das Gesamtsystem sei in einem Singletzustand ($s=0$). Man rechnet leicht nach (§ 5), daß dann $p=2$ ist, d. h. es gibt zwei verschiedene Wechselwirkungsenergien ${}^0\epsilon_1$, ${}^0\epsilon_2$. § 5 (14) und (15) liefern die Summe und die Quadratsumme, das genügt zur Bestimmung selbst. Man findet nach etwas langweiliger, aber leichter Rechnung (zur Auswertung von § 5 (14) und (15) benutzt man am bequemsten Anhang zu § 6 (5) und (6))

$${}^0\epsilon_{1,2} = J_E + J_{AA} - \frac{1}{2}J_{AB} \pm \sqrt{J_{AA}^2 + \frac{9}{4}J_{AB}^2}. \quad (1)$$

Hieraus ersieht man zunächst, daß die Bildungsenergie nicht additiv ist.

Wir wollen (1) in der Weise diskutieren, daß wir zunächst einmal den Abstand $A-B$ ($J_{AB} \ll J_{AA}$) dann den Abstand $A-A$ groß wählen. $J_{AA} \ll J_{AB}$. In beiden Fällen entwickeln wir (1) bis zur ersten Ordnung der jeweils kleinen Größen:

	$B \cdots A = A \cdots B$	$B-A \cdots \cdots A-B$
${}^0\epsilon_1$	$J_E + 2J_{AA} - \frac{1}{2}J_{AB}$	$J_E + J_{AB} + J_{AA}$
${}^0\epsilon_2$	$J_E + 0 - \frac{1}{2}J_{AB}$	$J_E - 2J_{AB} + J_{AA}$

Zunächst ${}^0\epsilon_1$: entfernt man die beiden B -Atome, so bleibt ein doppelt gebundenes Molekül $A=A$ übrig (Energie $2J_{AA}$). Dieses ist gesättigt (${}^1\Sigma$). Mit Fug und Recht werden also die B -Atome abgestoßen ($-\frac{1}{2}J_{AB}$). Nähert man aber die B -Atome, so lockern sie die Bindung zwischen den A -Atomen, indem sie einen Teil der Bindungsstriche an sich reißen. Wenn man jetzt den Abstand $A-A$ vergrößert, so bleiben 2 einfach gebundene $A-B$ -Moleküle zurück ($+J_{AB}$) (${}^2\Sigma$). Diese sind ungesättigt, weil A zweiwertig ist. Mit Fug und Recht dürfen sich die beiden Atome A noch mit der Energie einer einfachen Bindung anziehen ($+J_{AA}$).

Aus alledem darf man wohl schließen, daß ${}^0\epsilon_1$ auch bei kleinem Abstand aller Atome einem Molekülzustand entspricht. Die Austauschkräfte reichen hin, auch zur Erklärung der Existenz mehratomiger Moleküle. Allerdings hat das Zeichnen der Valenzstriche nur bedingten Sinn.

${}^0\epsilon_2$ führt in jedem Fall nicht zur Bindung derjenigen Atompaare, die man zusammen läßt. Hieraus kann man wohl schließen, daß es keinem Molekülzustand entspricht.

Ein Teil dieses Ergebnisses läßt sich schon ganz einfach aus dem im vorigen Paragraphen zitierten Satz herleiten: Die Terme gleicher Rasse kreuzen sich bei adiabatischen Veränderungen nicht. Ist etwa bei großem Abstand $A-B$ ${}^0\epsilon_1 < {}^0\epsilon_2$ (z. B. ${}^0\epsilon_1$ -Molekül, ${}^0\epsilon_2$ nicht), so muß dasselbe auch der Fall sein für kleinen Abstand $A-B$ und großen Abstand $A-A$. Diese Schlußfolge gilt allgemein: Man sondere bei einem komplizierten Mehratomsystem, das sich in einem bestimmten Term befindet, eine Atomgruppe aus, indem man die anderen Atome adiabatisch entfernt; diese Atomgruppe befindet sich etwa in ihrem tiefsten Zustand, einem stabilen Molekülzustand; nun sondere man eine andere Atomgruppe aus und entferne den Rest; dann muß sich diese andere Atomgruppe ebenfalls in dem tiefsten Zustand befinden, der bei den bestehenden gruppentheoretischen Verhältnissen möglich ist*).

Vielleicht ist hiermit ein erster Schritt zur Behandlung mehratomiger Moleküle getan. Die Chemie gibt aber der Theorie noch eine Reihe von Aufgaben auf. Die organische Chemie scheint wesentlich einfacher zu sein (weitgehende Additivität der Bindungsenergie), als es der Theorie nach den Anschein hat. Ferner ist der charakteristische Unterschied zwischen einfacher und doppelter $C-C$ -Bindung und die damit verbundenen qualitativen Erscheinungen (freie Drehbarkeit, cis-trans-Isomerie) der Theorie fremd. Vom Benzolring wollen wir lieber ganz schweigen.

Literaturverzeichnis.

Hier sind nur die Arbeiten aufgeführt, die unmittelbar den Gegenstand des betreffenden § behandeln. Die anderen Arbeiten sind im Text zitiert.

- 1) W. Heitler und F. London, Zeitschr. f. Phys. **44**, 455, 1927.
- 2) V. Sugiura, Zeitschr. f. Phys. **45**, 484, 1927.
- 3) E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **43**, 624, 1927.
- 4) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **40**, 742, 1927.
- 5) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **42**, 93, 1927.
- 6) E. Wigner und E. E. Witmer, Zeitschr. f. Phys. **51**, 859, 1928.
- 7) I. v. Neumann und E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **47**, 203, 1927.
- 8) I. v. Neumann und E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **49**, 73, 1928.
- 9) E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **40**, 883, 1927.
- 10) W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **48**, 49, 1927.
- 11) W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **47**, 835, 1927 und Gött. Nachr. 368, 1927.

* Diese Überlegung verdanke ich einer freundlichen mündlichen Mitteilung von Herrn E. Wigner. Eine Note von Herrn E. Wigner über diese und ähnliche Fragen wird in absehbarer Zeit erscheinen.

- 12) F. London, Zeitschr. f. Phys. **50**, 24, 1928.
- 13) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **49**, 619, 1928.
- 14) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **123**, 714, 1929.
- 15) W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **51**, 805, 1928.
- 16) F. London, Zeitschr. f. Phys. **48**, 455, 1928.
- 17) E. Hylleraas, Zeitschr. f. Phys. **51**, 150, 1928.
- 18) E. C. Kemble und C. Zener, Phys. Rev. **33**, 512, 1929.
- 19) W. Heitler, Naturw. 1929, 546.
- 20) H. Sponer, Ergebnisse der exakten Naturw. VI, 75, und die dort zitierten Arbeiten.
- 21) I. v. Neumann und E. Wigner, Physik. Zeitschr. **30**, 467, 1929.
- 22) W. Heitler und G. Herzberg, Zeitschr. f. Phys. **53**, 52, 1929.
- 23) F. London, Sommerfeldfestschrift, S. Hirzel, S. 104.
- 24) W. Heitler, Verh. d. phys. Ges. 1929, Heft 1. Für die §§ 3—6 ferner das Buch: H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. Hirzel 1928.

(Eingegangen am 4. November 1929.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über Beständigkeit und Koagulation von Nebel und Wolken.

Von A. Wigand und E. Frankenberger.

Inhalt:

- I. Gleichsinnige elektrische Ladung der Nebeltropfen als Ursache der Beständigkeit des Nebels.
- II. Gleiche Größe und Ladung der Nebeltröpfchen.
- III. Berechnung der zur Beständigkeit des Nebels erforderlichen Tropfenladung;
 1. Annäherung der Tropfen durch die Wärmebewegung;
 2. Annäherung der Tropfen durch Strömungsstruktur.
- IV. Experimentelle Prüfung der Beständigkeitstheorie.
- V. Die Koagulation,
 1. Durch Wärmebewegung,
 2. Durch Strömungsstruktur.
 3. Die Bedeutung einer trennenden Luftschicht für die Koagulation gleich- und verschieden-großer Tropfen.

Die von Schmauß¹⁾ nachgewiesene Analogie zwischen Hydrosol und atmosphärischem Aerosol ist nicht nur äußerlich, sondern real. Die Gesetze für jedes der beiden Kolloide sind jedoch eigener Art und erkennbar nur durch Studium der physikalischen Eigenschaften auch des Aerosols mit exakten Messungen nach Verfahren, die den neuen Aufgaben entsprechen, sowie durch theoretische Fundamentierung mit den Gesetzen der Physik. Hierzu eignen sich vorzugsweise die elektrischen Eigenschaften, und zwar liegt es nahe, sich zunächst mit der Ladung der Wolken und des Nebels zu beschäftigen. Das Problem der elektrostatischen Beständigkeit des Nebels ist von entscheidender Bedeutung für die gesamte Kolloid-Meteorologie.

1) A. Schmauß, Met. Zeitschr. **36**, 16, 1919; **37**, 1, 1920; A. Schmauß u. A. Wigand, Die Atmosphäre als Kolloid, Braunschweig 1929.

I. Gleichsinnige elektrische Ladung der Nebeltropfen als Ursache der Beständigkeit des Nebels.

Die Beständigkeit des Nebels ist nicht damit erschöpfend gedeutet, daß man die aeromechanische Stabilität des Nebels, das Schweben seiner Teilchen, durch ihre Größe, durch die vertikale Temperaturverteilung und den Strömungszustand (nach dem Grade der Turbulenz und des Aufwinds) erklärt. Vielmehr muß man auch die Tatsache deuten, daß oft lange Zeit keine Vereinigung der Nebeltröpfchen zum Ausregnen stattfindet; und das ist vollständig nur so möglich, daß man auch die elektrostatische Stabilisierung des Nebels durch hohe gleichsinnige elektrische Ladung der einzelnen Tröpfchen berücksichtigt. Die elektrostatische Abstoßung verhindert, daß die kleinen Nebelteilchen zu größeren Nebel- und Regentropfen zusammenfließen. Die Größe der zur elektrostatischen Stabilisierung erforderlichen Tröpfchenladungen läßt sich berechnen; nur wenn die Ladung der Nebeltropfen unter diesem Grenzwert liegt, kann Wärmebewegung und Strömungsstruktur die Vereinigung bewirken.

Beobachtungen über Tröpfchengrößen in Wolken (Hilding Köhler), ferner vor allem Messungen der Tröpfchenladung in natürlichem Nebel (Wigand, Wittenbecher und Frankenberger) und Versuche zur Verringerung der Beständigkeit des natürlichen Nebels durch Entladung seiner Tröpfchen (Wigand und Schubert) haben bewiesen, daß diese Kolloid-Anschauungen und die Stabilitätsberechnungen richtig sind: Beständiger, trockener Nebel hat hohe und gleichsinnige Ladung seiner einzelnen Tröpfchen oberhalb der berechneten Grenzladung und kann durch Zuführung entgegengesetzter Ladung zum Ausregnen gebracht werden; unbeständiger, nassender, koagulierender Nebel hat nur geringe oder auch nicht gleichsinnige Tropfenladung mit Werten unterhalb der berechneten Grenzladung.

Nach Smoluchowskis Koagulationskinetik von Hydrosolen¹⁾ ist das Hydrosolteilchen umgeben von einer Anziehungssphäre, deren Radius von der Größenordnung des Teilchendurchmessers ist. Besitzt das Teilchen an seiner Oberfläche eine elektrische Doppelschicht, so genügt diese zur Verhinderung der Koagulation, zur Stabilisierung des Kolloids, indem die Doppelschicht den Wirkungsbereich der Anziehung zweier Teilchen verkleinert und eine Abstoßungssphäre schafft, so daß sich die Teilchen, wenn sie durch Diffusion (Brownsche Bewegung) oder Umrühren einander nahegebracht werden, nicht vereinigen können. Durch Elektrolytzusatz zum Hydrosol wird infolge Ionenadsorption (Freundlich) die Doppelschicht teilweise oder vollständig entladen, so daß die Doppelschicht keine Schutzwirkung gegen die Vereinigung mehr ausübt. Teilchenladungen, die über den Bereich der Doppelschicht hinaus wirken, sind im Hydrosol nicht vorhanden; die Lösung ist nach außen elektrisch neutral.

Auch im Aerosol haben die Teilchen elektrische Doppelschichten, die aber offenbar für die Stabilisierung bedeutungslos sind; denn die Erfahrung zeigt, daß ein Aerosol (Wassernebel, Rauch, Staub) unbeständig ist und koaguliert, wenn seine Teilchen außer ihren Doppelschichten keine wesentlichen gleichsinnigen Ladungen besitzen, wenn es also keine nennenswerte Raumladung hat. Beständige, nicht koagulierende Aerosole haben dagegen hohe Raumladung. Dies führt zu der Annahme, daß zur Stabilisierung des Aerosols außer den Doppelschichten gleichsinnige Teilchenladungen vorhanden sein müssen.

Nach einer von Rayleigh²⁾, Kaiser³⁾ und Lenard⁴⁾ geäußerten Ansicht, gewonnen aus Beobachtungen an Wassertropfen und Seifenwasserlamellen, die bei Berührung nicht leicht zusammenfließen, soll die im Zwischenraum befindliche Luft, die aus dem flachen Berührungsgebiete nur langsam entweichen kann, die Vereinigung verhindern; es wird daher angenommen, daß auch die Tropfen einer Wolke beim Zusammenstoßen sich nicht vereinigen, wenn nicht durch Tropfenladungen Anziehungskräfte auftreten. Hiernach wären Wolken mit ungeladenen Tröpfchen beständig. Da aber Wolken und Nebel ohne Tröpfchenladung nur selten vorkommen, wie die luftelektrischen Feld- und Raumladungsmessungen zeigen, da vielmehr die

vorkommenden beständigen Wolken und Nebel überwiegend gleichsinnige Ladung ihrer Teilchen besitzen, liegt es näher, zunächst als stabilisierende Ursache die gleichsinnige Teilchenladung zu verfolgen.

Wie weit die trennende Luftschicht bei der Vereinigung der Tropfen beteiligt sein könnte, wird im Kapitel V, 3 bei der Koagulation behandelt werden.

Es soll zunächst theoretisch untersucht werden, welche Gesetzmäßigkeiten man nach der Elektrostatik, Wärmetheorie und Hydrodynamik für die Beständigkeit des Nebels zu erwarten hat, wenn seine Teilchen gleichsinnig aufgeladen sind. Die Ergebnisse dieser Theorie werden dann an vorliegenden Messungsergebnissen über Tröpfchenladung, Beständigkeit und Koagulation des Nebels geprüft.

II. Gleiche Größe und Ladung der Nebeltröpfchen.

Die Ausbildung scharfer Beugungskränze beweist, daß in Wolken und Nebelmassen beschränkter Ausdehnung nach einiger Zeit in der Regel alle Tropfen die gleiche Größe haben. Solche Homogenität des Nebels ist thermodynamisch verursacht durch die aussondernde Wirkung der Dampfspannungsdifferenz über verschieden großen Tropfen und mechanisch bedingt durch Sedimentation infolge verschiedener Fallgeschwindigkeit.

Auch die gleichsinnige elektrische Aufladung der Tropfen erfolgt wahrscheinlich so, daß in der Nebelmasse mit der Zeit alle Tropfen gleichgroße Ladung annehmen. Dies geschieht durch Ionenadsorption aus der Luft, wenn die Luft einen Überschuß an Ionen des einen Vorzeichens enthält, also Raumladung besitzt. Arendt und Kallmann¹⁾ haben gezeigt, bis zu welcher Höhe der Aufladung es Paraffin-Nebelteilchen bringen können, wenn sie in unipolar ionisierter Luft, d. h. mit überwiegender Ionenzahl eines Vorzeichens, schweben; im Gleichgewicht zwischen Diffusion (Wärmebewegung der Teilchen und Ionen) und abstoßender Wirkung der bereits auf den Teilchen befindlichen Ladung ist die Anzahl n der Elementarladungen gleichen Vorzeichens, die maximal von dem Nebelteilchen durch Ionenadsorption aufgenommen werden können, von der Größenordnung $n = r \times 10^6$, wenn r der Radius des Teilchens in cm ist. Diese aus Fig. 1 bei Arendt und Kallmann entnommene Formel ist experimentell und theoretisch begründet für Nebelteilchen mit $r = 5$ bis $22 \cdot 10^{-5}$ cm bei einem

1) M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. 17, 593, 1916; Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 129, 1918.

2) Lord Rayleigh, Proc. R. Soc. 28, 406, 1879.

3) E. Kaiser, Wied. Ann. 53, 667, 1894.

4) P. Lenard, Met. Zeitschr. 21, 249, 1904.

1) P. Arendt und H. Kallmann, Zeitschr. f. Phys. 35, 421, 1926.

Überschuß der Ionen eines Vorzeichens von 500 im cm^3 . Da die atmosphärische Raumladung häufig von gleicher Größenordnung ist¹⁾ und die Wassernebelteilchen nur wenig größer sind als die untersuchten Paraffintröpfchen, mag die Anwendung der Formel auf atmosphärische Nebelteilchen unbedenklich sein: Für $r = 30$ bis $300 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ ergeben sich maximale Tröpfchenladungen von 300 bis 3000 Elementarladungen, wie sie auch in derselben Größenordnung von Wigand und Wittenbecher²⁾ gemessen worden sind.

Auch wenn die Luft anfangs nahezu gleiche Ionenzahlen beider Vorzeichen enthält und die Ionen im vertikalen luftelektrischen Felde wandern, kann der Vorgang der Ionenadsorption selbst, indem dabei im Nebel die Ionen des einen Vorzeichens vor den Ionen des anderen Vorzeichens bevorzugt werden, zur Ausbildung hoher Raumladung und Tropfenladung führen. Alter Strahlungsnebel am Boden ist ein charakteristisches Beispiel dafür.

Nach genügend lan-

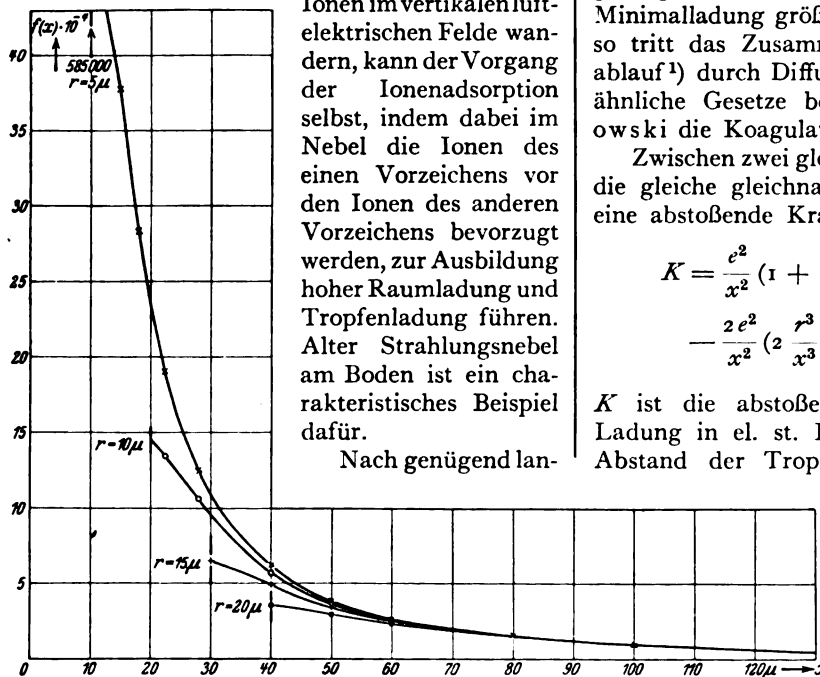


Fig. 1.

ger Zeit, im stationären Zustande ist zu erwarten, daß die Ionenadsorption Unterschiede der Tröpfchenladung ausgleicht, so daß die Tröpfchen dann überwiegend gleich hohe gleichsinnige Ladung besitzen, der Nebel also hinsichtlich der Tröpfchenladung wie hinsichtlich der Tröpfchengröße homogen ist.

III. Berechnung der zur Beständigkeit des Nebels erforderlichen Tropfenladung.

Nach unserer Annahme soll die gleichnamige Tropfenladung durch elektrostatische Abstoßung

1) A. Wigand, Ann. d. Phys. **85**, 333, 1928; Zeitschr. f. Flugt. u. Motorl. **19**, 77, 1928; Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. **15**, 185, 1929.

2) J. Wittenbecher, Diss. Halle 1925 (ungedruckt); A. Wigand, Physik. Zeitschr. **27**, 803, 1926.

ein Zusammenfließen verhindern. Die Annäherung der Tropfen wird bewirkt durch

1. Wärmebewegung der Tropfen (Diffusion, Brownsche Bewegung),
2. Strömungsstruktur (Turbulenz, Lamellenscherung).

Die Temperatur und der Bewegungszustand sowie die Tropfengröße bestimmen die Minimalladung, die das Zusammenfließen verhindern kann. Wird die wirkliche Ladung *et. par.* kleiner als diese theoretische Minimalladung, etwa durch Adsorption von Ionen entgegengesetzten Vorzeichens, oder wird etwa durch Steigerung der Strömungsstruktur die theoretische Minimalladung größer als die wirkliche Ladung, so tritt das Zusammenfließen ein, dessen Zeitablauf¹⁾ durch Diffusion und Strömungsstruktur ähnliche Gesetze befolgt wie nach Smoluchowski die Koagulation von Hydrosolen.

Zwischen zwei gleich großen leitenden Kugeln, die gleiche gleichnamige Ladung tragen, wirkt eine abstoßende Kraft²⁾:

$$K = \frac{e^2}{x^2} \left(1 + 15 \frac{r^6}{x^6} + 54 \frac{r^8}{x^8} + \dots \right) - \frac{2e^2}{x^2} \left(2 \frac{r^3}{x^3} + \frac{3r^5}{x^5} + \frac{4r^7}{x^7} + \dots \right) \quad (1)$$

K ist die abstoßende Kraft in Dyn, e die Ladung in el. st. E., r der Radius und x der Abstand der Tropfen in cm, gerechnet von Mittelpunkt zu Mittelpunkt. Ist der Abstand der Kugeln groß, so stellt die Formel das Coulombsche Gesetz dar. Sinkt der Abstand auf etwa das Sechsfache des Radius, so macht sich der störende Einfluß der Influenz bemerkbar.

Er bewirkt eine Verminderung der abstoßenden Kraft. Fig. 1 gibt den Verlauf der

Kraft $f(x) = \frac{K}{e^2}$, die zwei gleichnamig gleich hoch mit je einer el. st. E. geladene Kugeln erfahren, in Abhängigkeit vom Abstand x der Kugeln wieder, wobei der Radius r der Kugeln als Parameter eingeht. Bei den vier Kurven, die für die Radien 5, 10, 15 und 20 μ berechnet sind, erkennt man, daß die Kraft nicht proportional mit $\frac{1}{x^2}$ wächst, sondern langsamer, besonders bei großen Kugeln. Da, wo die Kurven links aufhören und der senkrechte Strich ge-

1) Siehe Kapitel V.

2) A. Russel, Proc. Phys. Soc. **35**, 25, 1922; Geiger-Scheel, Hdb. d. Phys. **12**, 453, 1927.

zeichnet ist (bei $x = 2r$), tritt die Berührung der Kugeln ein. Es mag hier bemerkt werden, daß die Kraft bei gleichnamiger Ladung mit abnehmendem x auch abnehmen und sogar in eine Anziehung übergehen kann, nämlich dann, wenn die Ladungen der beiden Kugeln nicht mehr gleich groß sind, sondern ein bestimmtes Ladungsverhältnis überschritten wird.

Auch zwischen zwei gleichnamig gleich hoch geladenen Nebeltropfen wirkt eine Kraft, deren Betrag durch die Formel (1) bestimmt ist. Die Tropfen haben nämlich nicht nur kugelförmige Gestalt, sondern sie besitzen auch ausreichende Leitfähigkeit, da sie Meeressalze¹⁾ und andere Elektrolyte (wie z. B. Ammoniak, Oxyde von Stickstoff und Schwefel²⁾) gelöst enthalten.

Da die auf einem Isolator influenzierten Polarisationsladungen eine Kraft K_1 erzeugen³⁾, die sich zu der auf einem gleichen Leiter influenzierten Kraft K_2 verhält wie

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2},$$

und weil die Dielektrizitätskonstante ε des Wassers sehr hoch ($= 81$) ist, würde auch ohne Leitfähigkeit die abstoßende Kraft der Wassertropfen auf wenige Prozent genau durch die Formel (1) dargestellt.

Bei Nebel sind im cm^3 meist 100 bis 500 Tropfen enthalten. Bei 200 Tropfen pro cm^3 beträgt der mittlere Abstand 0,15 cm. Da wir aus der Fig. 1 sehen, daß eine merkliche abstoßende Kraft erst auftritt, wenn der Abstand 0,01 cm unterschreitet, so ist einleuchtend, daß wir die für die Vereinigung maßgebenden Vorgänge verfolgen können, wenn wir nur zwei Tropfen bei ihrer gegenseitigen Annäherung betrachten; denn die von anderen Tropfen ausgeübten Kräfte sind wegen der größeren Entfernung nur schwach und kompensieren sich zum größten Teil.

1. Annäherung der Tropfen durch die Wärmebewegung.

Es soll zunächst die Annäherung und Vereinigung der Tropfen nur durch die Wärmebewegung betrachtet werden. Das gilt dann nur

1) E. Kinch, Journ. Chem. Soc., London **51**, 92, 1887; G. Melander, Sur la Condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, Helsingfors 1897; Ann. d. Hydr. u. mar. Met., Köppenheft 1926, S. 65; H. Köhler, Medd. fr. Stat. Met.-Hydr. Anst., Stockholm, **2**, Nr. 5, 1925; **3**, Nr. 8, 1926; 37. Jahrb. d. Sonnblickvereins, 1928, S. 19; Met. Zeitschr. **48**, 409, 1929; F. Albrecht, 33. Jahrb. d. Sonnblickvereins, 1924, S. 11.

2) A. Wegener, Thermodynamik d. Atm. 1911, S. 242; A. Wigand, Met. Zeitschr. **30**, 10, 1913.

3) Graetz, Hdb. d. Elek. u. d. Mag. **1**, 185, 1920.

für Lufruhe und laminare Strömung ohne Struktur, die beide bei Bodennebel vorkommen. Bei der Behandlung der Koagulation im Kapitel V, 1 werden wir zwar sehen, daß eine solche thermische Vereinigung zweier Tropfen nur sehr selten zustande kommt und daher praktisch bedeutungslos ist. Da aber die Betrachtungsweise der thermischen Stabilisierung methodisches Interesse hat, soll sie hier doch ausgeführt werden.

In einer ruhenden Luftmasse haben wir folgende Verhältnisse: Die Nebeltropfen haben die gleiche, nur von der Temperatur abhängige mittlere kinetische Energie wie die Gasmolekeln. Zu dieser thermisch ungeordneten Bewegung addiert sich unter dem Einfluß der abstoßenden elektrostatischen Kraft eine gerichtete Bewegung, sobald zwei Tropfen sich einander nähern. Haben zwei Tropfen sich einander soweit genähert, daß die potentielle Energie, die sie auf Grund der abstoßenden elektrostatischen Kraft besitzen, gleich der kinetischen Energie der thermischen Annäherung ist, so können sie sich nicht mehr aufeinander zu bewegen. Je kleiner die Ladung und damit die abstoßende Kraft ist, um so näher können die Tropfen zusammen kommen. Soll ein Zusammenfließen gerade noch verhindert werden, so muß die abstoßende Kraft ausreichen, die Berührung der Tropfen zu verhindern. Ein Nebel ist also beständig, wenn die maximale potentielle Energie, die zwei Tropfen auf Grund ihrer Ladung haben können, gleich der bei der herrschenden Temperatur „maximal“ möglichen thermischen Energie ist. Die zur Beständigkeit nötige Ladung ergibt sich also aus der Gleichung

$$\frac{1}{2} m v_{\max}^2 = \int_{x=0,15}^{x=2r} K dx; \quad (2)$$

dabei bedeutet $v_{\max}^2$ das Quadrat der maximalen Tropfengeschwindigkeit. Für suspendierte Teilchen gilt ebenso wie für Molekeln die Formel¹⁾

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{RT}{N} \cdot \frac{3}{2};$$

dabei ist $\bar{v}^2$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, m die Masse des Teilchens, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und N die Loschmidt'sche Anzahl der Molekeln im Mol.

$$\frac{R}{N} = 1,37 \cdot 10^{-16} \text{ Erg/Grad.}$$

Um die mittlere Geschwindigkeit $\sqrt{\bar{v}^2}$ verteilen sich die Geschwindigkeiten nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz. Die „größte“ Geschwindigkeit $v_{\max}$ zur Berechnung der maximalen

1) Siehe z. B. A. Einstein, Zeitschr. f. Elektroch. 1907, S. 41.

thermischen Energie, die in beständigem Nebel der maximalen elektrostatischen potentiellen Energie bei der Berührung gleich sein muß, läßt sich nicht genau angeben, weil die Wahrscheinlichkeitskurve bis zu unendlich großen Geschwindigkeiten verläuft. Demnach gibt es auch für den Übergang zwischen beständigem und unbeständigem Gebiet keine scharfe Grenze, ebenso wie auch bei den Hydrosolen, sondern der Übergang erfolgt allmählich. Wir wollen aber zur Vereinfachung eine „Stabilitätsgrenze“ einführen, und zwar denjenigen Punkt, bis zu dem 95 Proz. aller Teilchen stabilisiert werden. Dazu müssen 95 Proz. aller Teilchen eine kleinere Geschwindigkeit haben als das gewählte $v_{\max}$. Dies $v_{\max}$ ergibt sich nach der Maxwell'schen Kurve¹⁾ zu $v_{\max} = \sqrt{3 v^2}$. Die in dieser Wahl liegende Willkür ist deshalb gering und unbedenklich, weil nach dem Verlauf der Wahrscheinlichkeitskurve an dieser Stelle eine Veränderung von $v_{\max}$ den Prozentsatz der stabilisierten Tropfen nur relativ wenig ändert.

Wir können also setzen

$$\frac{3}{2} m \overline{v^2} = \int_{x=0,15}^{x=2r} K dx. \quad (3)$$

Die linke Seite der Gleichung wird bei $T = 293^0$ absol. gleich $1,8 \cdot 10^{-18}$; dieser Wert ändert sich nur um 3 bis 4 Proz. bei Veränderung der Temperatur um 10^0 .

Bei der Bildung des Integrals von K über dx nach der Gleichung (1) brauchen wir auf der rechten Seite nur die ersten Glieder der Klammern zu berücksichtigen. Der hierdurch entstehende Fehler wird kaum größer als 3 Proz. Dann ist:

$$\begin{aligned} \int_{x=0,15}^{x=2r} K dx &= e^2 \int_{x=0,15}^{x=2r} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{4r^3}{x^5} \right) dx \\ &= e^2 \left[\frac{r^3}{x^4} - \frac{1}{x} \right]_{0,15}^{2r} = e^2 \left[\left(\frac{r^3}{16r^4} - \frac{1}{2r} \right) - \left(\frac{r^3}{0,15^4} - \frac{1}{0,15} \right) \right]. \end{aligned}$$

Da x bei 0,15 bedeutend größer als bei $2r$ ist, sieht man, daß der mittlere Abstand der Tropfen die Energie des elektrischen Feldes und damit die Beständigkeit des Nebels nur wenig beeinflusst. In der Tat beobachtet man oft, daß es aus dünnen Wolken mit kleiner Tropfenzahl regnet²⁾, während Wolken großer Dichte beständig sein können.

1) O. E. Meyer, Kinet. Theorie der Gase, S. 40, 1877.

2) Siehe z. B. A. Schmauß u. A. Wigand, Die Atmosphäre als Kolloid, 1929, S. 51.

In der Tab. I ist für die Radien zwischen $r = 3$ und 25μ der Wert des Integrals $\int_{x=0,15}^{x=2r} f(x) dx$ und die zur Stabilisierung nötige Anzahl von Elementarladungen $n = \frac{e}{4,77 \cdot 10^{-10}}$ (thermische Grenzladung) zusammengestellt. Um

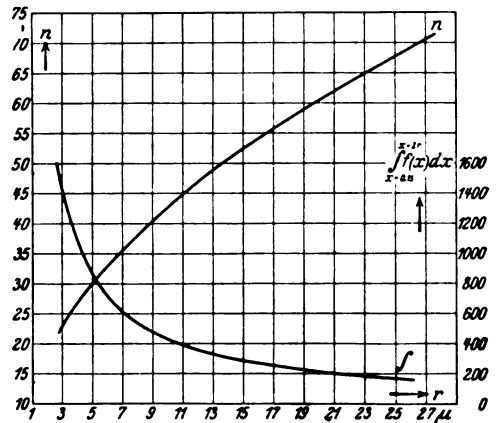


Fig. 2.

eine Interpolation zu ermöglichen, sind die Werte dieser Tabelle in Fig. 2 durch Kurven verbunden.

Tabelle I.

r	$\int f(x) dx$	n	r	$\int f(x) dx$	n
3μ	1460	23	10μ	430	43
4μ	1090	27	13μ	330	49
6μ	720	33	16μ	270	54
8μ	540	38	20μ	210	61
			25μ	170	68

2. Annäherung der Tropfen durch Strömungsstruktur.

Nebeltropfen können zusammenfließen, auch wenn sie mehr als die thermische Grenzladung besitzen, nämlich falls sie durch die Struktur der Luftströmung aufeinander zugetrieben werden. Solche Strömungsstruktur kann turbulenter Art (grobwirbelig) sein oder auch auf scherender Bewegung¹⁾ benachbarter Blätter (Lamellen) des Mediums beruhen.

Wir denken uns einen Tropfen als ruhend und um ihn einen Zylinder derart ausgeschnitten, daß die Symmetrieachse des Zylinders mit der lamellaren Strömung parallel ist und zum Geschwindigkeitsgefälle senkrecht steht; in dem betrachteten Raumgebiete soll das Geschwindig-

1) Vgl. M. v. Smoluchowski (l. c.), der berechnet hat, wie die Koagulationsgeschwindigkeit von Hydrosolen durch Umrühren beeinflusst wird; ferner Kapitel V, 2 unserer Abhandlung.

keitsgefälle konstant sein. Die Zeichnungsebene der Fig. 3 ist durch die Zylinderachse und die Richtung des Geschwindigkeitsgefälles gelegt. An den beiden Seiten des Zylinders, die in der Richtung des Geschwindigkeitsgefälles liegen, hat dann die Geschwindigkeit relativ zur Achse ihren größten Wert $\pm V$. Ein anderer Tropfen kann sich mit dem als ruhend betrachteten Tropfen vereinigen, wenn er sich gegen ihn bewegt und

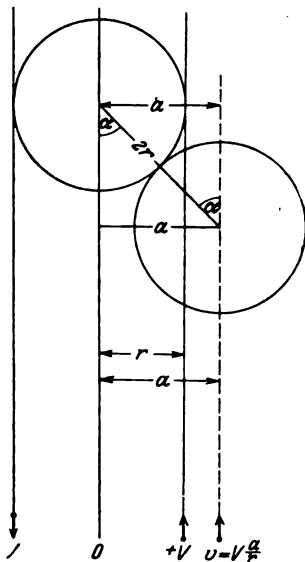


Fig. 3.

in den Zylinder hineinragt. Befindet er sich ganz in dem Zylinder, so hat er keine Relativbewegung gegen den ersten Tropfen. Ragt er nur ganz wenig in den Zylinder hinein, so hat er nahezu die doppelte Geschwindigkeit wie die Grenze, also fast $2V$. Obgleich die Luft um die Tropfen herum ausweicht, werden diese doch nicht von ihr mitgenommen, weil die kinetische Energie der Tropfen eine wesentliche Änderung ihrer Bewegungsrichtung verhindert, wie Albrecht¹⁾ in anderem Zusammenhange gezeigt hat.

Durch die Kraft der Strömung wird also der zweite Tropfen gegen das elektrische Feld des ersten angedrückt. Die Kraft beträgt nach Kirchhoff-Stokes $6\pi\eta rv$, wenn η die Zähigkeit der Luft, r der Radius der Tropfen und v die Geschwindigkeit der Strömung am Mittelpunkt des bewegten Tropfens ist. Für die Vereinigung wirksam ist davon die zentral von einem Tropfen zum andern gerichtete Komponente. Wenn α der Winkel zwischen der Zylinderachse und der zentralen Verbindungslinie der Tropfen ist, hat die zentrale Komponente der Strömungskraft den Wert $Z = 6\pi\eta rv \cos \alpha$.

1) F. Albrecht, 35. Jahresber. des Sonnblickvereins, 1926, S. 28.

Der Tropfen wird nur so lange von der Strömung bewegt, bis die elektrostatische abstoßende Kraft des elektrischen Feldes gleich dieser zentralen Komponente ist. Eine Vereinigung kann nur dann stattfinden, wenn direkt am Tropfen, also für eine Entfernung der Tropfenmittelpunkte gleich $2r$, die zentrale Komponente der Strömungskraft die elektrische Kraft überwiegt.

Für v können wir schreiben $v = V \cdot \frac{a}{r}$, wenn a der Abstand des bewegten Tropfenmittelpunktes von der Zylinderachse ist. $\cos \alpha$ ist aber, wenn sich die Tropfen berühren,

$$\cos \alpha = \frac{\sqrt{4r^2 - a^2}}{2r},$$

so daß wir die zentrale Komponente schreiben können

$$Z = 6\pi\eta V \frac{a \sqrt{4r^2 - a^2}}{2r}.$$

Man sieht, daß die Komponente sowohl bei $a = 0$, als auch bei $a = 2r$ gleich 0 wird. Ihr Maximum (bei $a = a_m$) hat sie dort, wo ihr Differentialquotient nach a gleich 0 ist:

$$\frac{dZ}{da} = 6\pi\eta V \left[\frac{\sqrt{4r^2 - a_m^2}}{2r} - \frac{a_m}{2r \sqrt{4r^2 - a_m^2}} \right] = 0$$

$$\sqrt{4r^2 - a_m^2} = \frac{a_m^2}{\sqrt{4r^2 - a_m^2}}$$

$$a_m = r \cdot \sqrt{2}.$$

Die maximale Kraft, die die Tropfen zu vereinigen sucht, wird also

$$Z_m = 6\pi\eta \frac{dv}{da} r^2; \quad \text{denn } V = \frac{dv}{da} \cdot r.$$

Über das bei Strömungsstruktur auftretende Geschwindigkeitsgefälle $\frac{dv}{da}$ ist nicht viel bekannt.

Am eingehendsten sind die Untersuchungen darüber von W. Schmidt¹⁾. Auf Seite 99 dieser Arbeit über die Struktur des Windes wird angegeben, daß ein Geschwindigkeitsgefälle von 0,5 m/sec pro m nicht zu selten vorkommt und das Maximum in einer Reihe stetiger Geschwindigkeitsänderungen darstellt; die mittlere Windgeschwindigkeit war hier rund 2 m/sec. Mangels anderer Angaben wollen wir annehmen, daß dieses auf der Strecke von 1 m beobachtete Geschwindigkeitsgefälle auch im Kleinen bis auf Strecken von wenigen mm der Größenordnung nach gilt, daß wir also linear interpolieren dürfen.

Nach allen vorliegenden Erfahrungen nimmt die Strömungsstruktur und damit auch das Ge-

1) W. Schmidt, Wien. Ber. (IIa) 138, 85, 1929; vgl. auch die Anmerkung am Schlusse von Kapitel V, 2.

schwindigkeitsgefälle mit der Windstärke zu. Die Untersuchungen von Barkow¹⁾ haben gezeigt, daß die Größe der Strukturelemente ungefähr der Windgeschwindigkeit proportional ist. Die nächstliegende, einfachste Annahme ist die, daß auch das Geschwindigkeitsgefälle der Windgeschwindigkeit proportional ist. Da dies aber nicht mehr als eine Näherungsannahme ist, dürfen wir nur eine größenordnungsmäßige Richtigkeit der auf diese Weise berechneten Grenzladungen erwarten.

Mit diesen Annahmen und dem Schmidtschen Zahlenwerte wird das Geschwindigkeitsgefälle

$$\frac{dv}{da} = 0,25 \cdot W,$$

wobei W die Windgeschwindigkeit in m/sec ist; und der Maximalwert der zentralen Kraftkomponente wird: $Z_m = 6\pi\eta r^2 \cdot 0,25 \cdot W$.

Wir müssen nun also diese Kraftkomponente Z_m gleich der durch Gleichung (1) und Fig. 1 gegebenen elektrischen Kraft $K = e^2 f(x)$ bei der Berührung der Tropfen ($x = 2r$) setzen:

$$Z_m = K_{x=2r} = e^2 f(2r)$$

und erhalten aus dieser Gleichung die Strömungsgrenzladung e , d. h. die kleinste Ladung, die eine Vereinigung der Tropfen verhindern kann. Findet die Vereinigung nicht an der Stelle maximaler Strömungskraft statt, so kann sie niemals stattfinden. Die elektrische Kraft bewirkt ein seitliches Ausweichen des bewegten Tropfens aus dem Zylinder.

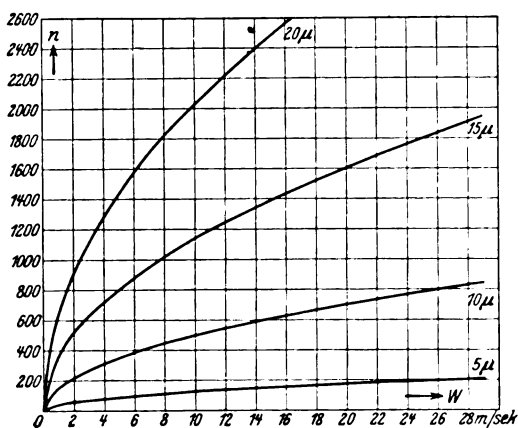


Fig. 4.

Die Strömungs-Grenzladung ist:

$$e = r \cdot \sqrt{\frac{1,5 \cdot \pi \cdot \eta}{f(2r)} \cdot W}.$$

1) E. Barkow, Met. Zeitschr. 32, 97, 1915.

Da $f(2r)$ ungefähr mit $\frac{1}{r^2}$ proportional ist, wächst die Grenzladung e annähernd mit r^2 . Smoluchowski (l. c.) hat den Einfluß des Umrührens auf die Koagulationsgeschwindigkeit von Hydrosolen berechnet; er findet in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß auch die Koagulationsgeschwindigkeit mit der Teilchengröße stark wächst, nämlich prop. r^3 .

Aus der vorstehenden Formel sind die Werte der Tab. II und der Fig. 4 für die Strömungs-Grenzladung, ausgedrückt in der Anzahl Elementarladungen $n = \frac{e}{4,77 \cdot 10^{-10}}$, berechnet.

Tabelle II.

$r =$	5μ	10μ	15μ	20μ
$W = 1$ m/sec	39	157	360	640
4	78	314	720	1280
9	117	471	1080	1920
16	156	628	1440	2560
25	195	785	1800	3200

Wir haben diese Grenzladung des Strömungseinflusses gewonnen, indem wir die Kraft, mit der die Tropfen von der Strömung zueinander geführt werden, gleich der maximalen elektrischen Kraft setzten. Dies ist aber nur dann berechtigt, wenn nicht noch andere, die Vereinigung erstrebende Kräfte vom elektrischen Feld zu überwinden sind. Eine solche Kraft ist die Trägheit des bewegten Tropfens. Wird er nämlich mit einer bestimmten Geschwindigkeit bewegt (z. B. mit $v = V_r^{am} = V \sqrt{2}$, d. i. die Geschwindigkeit, für deren zentrale Komponente die Grenzladung berechnet wurde), so ist vor dem Erreichen der Berührungsstelle die kinetische Energie der Relativbewegung $\frac{1}{2} m 2 V^2$ zu vernichten. Erst wenn diese gleich null geworden ist, tritt die reine Kirchhoff-Stokesche Kraft auf, die von der elektrischen Kraft kompensiert werden muß. Es wäre denkbar, daß die elektrische Kraft wohl zu dieser Kompensation, aber nicht zur Überwindung der Trägheit ausreicht. Ein Beispiel wird diese Bedenken zerstreuen:

Die kinetische Energie ist bei großen Windgeschwindigkeiten am größten, da sie mit W^2 wächst. Die Grenzladung, in deren Feld die kinetische Energie vernichtet werden muß, ist aber bei großen Windgeschwindigkeiten relativ am kleinsten, da sie nur mit $\sqrt{W}$ wächst. Wir rechnen also für den ungünstigen Fall großer Windgeschwindigkeit ($W = 32$ m/sec) und eines großen Tropfens mit großer Trägheit ($r = 20 \mu$):

$$E_{\text{kinet.}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 (0,25 \cdot 32 \cdot r \cdot \sqrt{2})^2 = 8,6 \cdot 10^{-12}.$$

Da die zu dieser Windgeschwindigkeit gehörige Grenzladung gleich $1,7 \cdot 10^{-6}$ el. st. E. ist, wird

$$E_{\text{elektr.}} = e^2 \cdot \int_{x=0,15}^{x=2r} f(x) dx = 610 \cdot 10^{-12} = 71 \cdot E_{\text{kinet.}}$$

Diese Rechnung zeigt, daß die kinetische Energie bzw. die Trägheitskräfte gegen die Kirchhoff-Stokessche Kraft in den Hintergrund treten.

Eine Tropfenladung, die kleiner als die Grenzladung für den herrschenden Wind ist, braucht nicht gleich eine schnelle Koagulation des ganzen Nebels zur Folge zu haben. Die Koagulation wird vielmehr zunächst an den Rändern der Turbulenzkörper, wo großes Geschwindigkeitsgefälle herrscht, eintreten. Hier wird sich also zunächst eine Lichtung zeigen, die den Nebel schwadig erscheinen läßt. Wegen der Beständigkeit der Turbulenzkörper wird das weitere Fortschreiten der Koagulation nur durch Austausch von Tropfen aus dem Innern der Turbulenzkörper gegen die Ränder aufrechterhalten. Es kann also auch Nebel, der eine kleinere Ladung hat als die ihm nach dem bestehendem Wind zukommende Grenzladung, im ganzen doch ziemlich trocken sein; denn der räumliche Anteil der Randgebiete der Turbulenzkörper mit hohem Geschwindigkeitsgefälle kann klein sein gegen das ganze Nebelgebiet.

Man sieht aus den Tab. I und II und den Fig. 2 und 4, daß beim Zusammenfließen von Tröpfchen die Beständigkeit wächst; denn bei der Vereinigung der Tröpfchen wächst die Ladung wesentlich stärker als die Grenzladung; wird der Tropfenradius r durch mehrfaches Zusammenfließen verdoppelt, so wächst die Ladung auf das 8 fache, die thermische Grenzladung auf das 1,4 fache, die Strömungsgrenzladung auf das 4 fache. Daher kann kleintropfiger, unbeständiger Nebel, wenn er durch Zusammenfließen eine bestimmte Tropfengröße erreicht hat, beständig werden, ohne daß ein besonderer Ladungsvorgang daran beteiligt gewesen ist. Aus diesem Gesichtspunkte sind zum Verständnis der Köhlerschen Gesetze der Tropfengrößen im Nebel Aufschlüsse zu erwarten.

Es ist hier vielleicht von Interesse, die maximal wirksame Relativgeschwindigkeit $v_{\text{ström.}}$ von Tropfen gegeneinander bei Strömungsstruktur zu vergleichen mit den thermischen Maximalgeschwindigkeiten $v_{\text{therm.}}$ der Tropfen (Tab. III); die erstere ist: $v_{\text{ström.}} = r \sqrt{2 \cdot 0,25 \cdot W} = 0,35 r W$. Die Windgeschwindigkeit W wird in m/sec, die Tropfengeschwindigkeit v in cm/sec ausgedrückt.

Tabelle III.

r	4	8	15	20	μ
$v_{\text{ström.}}$	1,3	2,6	5,2	7	10^{-4} cm/sec
$v_{\text{therm.}}$ (bei 20°C.)	37	13	5	3	10^{-3} cm/sec

IV. Experimentelle Prüfung der Beständigkeitstheorie.

Die Ergebnisse der Theorie sollen jetzt mit den Resultaten der Messungen von Wigand und Wittenbecher¹⁾ verglichen werden (Tab. IV). Die gemessenen großen Tropfenladungen entsprechen nach Arendt und Kallmann der Größenordnung ($n = 1000$ für $r = 10 \mu$), die bei der Aufladung in unipolar ionisierter Luft maximal zustande kommen kann, sind also zunächst vom Standpunkte des Aufladungsmechanismus aus plausibel.

Bei den Versuchen Nr. 1—5 sind in beständigem Nebel Tropfenladungen gefunden worden, die auch bei stärkerem Wind genügen würden, ein Zusammenfließen zu verhindern. Für Nr. 6 in beständigem Nebel reicht die Tropfenladung bei zwei Messungen bis an die Größenordnung heran, die man bei voller Wirkung des Strömungseinflusses als maximale Grenzladung findet; bei zwei anderen Messungen ist die gefundene Ladung kleiner als die Strömungsgrenzladung. Da dieser Nebel durchweg beständig war, kann der Strömungseinfluß bei ihm nicht den größtmöglichen räumlichen Anteil gehabt haben.

Die Versuche Nr. 7—9 betreffen unbeständigen, koagulierenden Nebel. Bei Nr. 7 liegt die zuerst gefundene Tropfenladung bereits unter der thermischen Grenzladung und nimmt dann ständig ab; damit geht ein verstärktes Zusammenfließen der Tropfen parallel, der Nebel geht in Regen über.

Der umgekehrte Fall liegt bei Nr. 8 vor: anfangs starke Koagulation mit Tropfenladungen weit unter der thermischen Grenzladung; sodann abnehmende Koagulation mit zunehmender Tropfenladung, die jetzt die thermische Grenzladung übersteigt, aber noch nicht die maximale Strömungsgrenzladung erreicht; der Nebel wird ziemlich beständig wegen des offenbar geringen räumlichen Anteils der Strömungsstruktur an der Koagulation.

Im Versuch Nr. 9 für koagulierenden Nebel ist die gemessene Tropfenladung von der gleichen Größenordnung wie die thermische, aber wesentlich kleiner als die Strömungsgrenzladung, und

1) J. Wittenbecher, Diss. Halle 1925 (ungedruckt); A. Wigand, Physik. Zeitschr. 27, 803, 1926.

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Nebelart, Dichte, Sichtweite	Beständigkeitsmerkmale	Wind m/sec	Tropfenradius μ	Gemessene Tropfenladung El.-Lad.	Grenzladung berechnet für	
						Wärmebewegung	Wärmebewegung u. Strömungsstruktur (max. Größenordnung)
			W	r	"	n_{therm}	$n_{\text{therm}} + n_{\text{ström}}$
1.	Antizykl., Schwaden, Sichtweite 50 bis 200 m, stark wechselnd	trocken	1	10,46	+ 720	43	213
2.	Antizykl., dicht	trocken	0	6,75	+ 346	35	35
3.	Antizykl., Sichtweite 400 bis 500 m	trocken	2	10,61	+ 690	44	274
4.	Antizykl., Sichtweite wechselnd 200 bis 500 m	trocken	2	11,91	+ 1719	47	347
5.	Antizykl., Sichtweite etwa 600 m; 5 Stunden nach Versuch Nr. 4	trocken	böig bis 3	11,91	- 2222	47	402
6.	Zykl., Sichtweite anfangs 400 m, dann mehr. Nebel einbruch mit Sichtweite 20 bis 50 m; Versuchsdauer 5 Stunden	trocken " "	2 " "	9,95 " "	+ 58 + 308 + 249 + 131	43 " "	263 " "
7.	Antizykl., Sichtweite schwankend 50 bis 100 m; Versuchsdauer 4 Stunden	sehr feucht, am Schluß Übergang in feinen Regen	0 bis 1	14,14	+ 42 + 14 + 4	51	bis 371
8.	Antizykl., Schwaden, Sichtweite 20 bis 80 m	anfangs sehr feucht, später trockener	böig bis 3	9,67	+ 8 + 10 + 8 + 102 + 58	42	302
9.	Zykl. (Kälteeinbruch), Dichte sehr ungleichmäßig; Versuchsdauer 4 Stunden	sehr feucht	1	14,14	- 30 + 57	51	371

sie wechselt das Vorzeichen, wodurch in den Grenzgebieten der entgegengesetzt geladenen Schwaden besonders starke Koagulation und ungleichmäßige Nebeldichte entstehen muß.

Diese Versuche sind durchweg eine quantitative Bestätigung der elektrostatischen Beständigkeitstheorie. Die Tropfenladungsmessungen wurden ausgeführt durch Bestimmung der mittleren Ladung und der Anzahl der Tropfen, die in einem Meßkondensator aufgefangen wurden.

Ein anderes Verfahren wird zurzeit von uns ausgearbeitet, nach dem man mit einer neuen Methode aus Raumladung und Tropfenzahl im Nebel die Tropfenladung bestimmt. Bisher wurden drei Versuche bei einem Wind von weniger als 1 m/sec gemacht mit folgendem Ergebnis:

Tabelle V.

Versuch Nr.	Nebel	gemessene Tropfenladung "
1	trocken	+ 400
2	trocken	+ 80
3	naß	0

Auch diese Versuche bestätigen, daß für die Beständigkeit des Nebels das Verhältnis der Tropfenladung zur Grenzladung unserer Theorie maßgebend ist.

Köhler hat durch Versuche gefunden, daß die Häufigkeit der Tropfengrößen im Nebel und damit ihre Beständigkeit von der Windgeschwindigkeit abhängt: Je größer die Wind

geschwindigkeit, um so kleiner sind die häufigsten Tropfenradien. Dies Ergebnis stimmt mit dem Gang unserer Tab. II überein. Köhler¹⁾ gibt Kurven, aus denen man die Radien der größten Tropfen entnehmen kann, die bei den verschiedenen Windgeschwindigkeiten eben noch auftreten. In unserer Fig. 4 kann man durch Interpolation nachsehen, welche Ladungen diese Tropfen mindestens gehabt haben müssen, um stabil zu sein, wenn in der ganzen Nebelmasse die angenommene Windstruktur herrschte. Man erhält die in der Tab. VI zusammengestellten Werte der Strömungs-Grenzladung $n_{\text{ström}}$. Darunter steht die Größenordnung der Höchstladungen n_{max} , die nach Arendt und Kallmann bei der Aufladung der Tröpfchen in unipolar ionisierter Luft erreicht werden können. Die für die Köhlerschen Versuche von uns gefundenen Ladungswerte $n_{\text{ström}}$ liegen befriedigenderweise unter diesen Höchstladungen n_{max} ; wie weit sie von den wirklichen Ladungen erreicht wurden, hängt ab vom räumlichen Anteil der Strömungsstruktur bei diesen Versuchen.

Tabelle VI.

Wind m/sec	25	20	16	14	12
$r \mu$	8	9	10	15	17
$n_{\text{ström}}$	580	590	620	1300	1440
n_{max}	800	900	1000	1500	1700

Da man aus den Tropfenladungsmessungen schließen kann, daß derartige Ladungen in der Natur wirklich vorkommen, kann auch dieses Resultat als Stütze der Auffassung gelten, daß die Vereinigung der Tropfen beständiger Wolken und Nebel durch elektrostatische Kräfte verhindert wird.

V. Die Koagulation.

1. Koagulation durch Wärmebewegung.

Wir wollen nun nach der Smoluchowskischen Theorie die Koagulation einer ungeladenen Regenwolke betrachten, und zwar zunächst die Koagulation durch die Wärmebewegung. Koagulierende Wolken (Nimbuswolken) haben meist einen sehr hohen Wassergehalt und große Tropfen. Wir rechnen mit einem Wassergehalt von 8 g/m³ und einem Tropfenradius $r = 3 \cdot 10^{-3}$ cm; das sind die größten Tropfen, die Köhler¹⁾ in Wolken gemessen hat.

Smoluchowski²⁾ gibt in der Formel (17)₁ für die Änderung der Anzahl der Primärteilchen

(Elementartropfen) die Gleichung:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dv_1}{dt} = -D_{11}R_{11}v_1^2 - D_{12}R_{12}v_1v_2 - D_{13}R_{13}v_1v_3 - \dots$$

v_1 ist die Anzahl der Primärteilchen im cm³ ($v_1 = 70/\text{cm}^3$ in unserem Falle), v_n die Anzahl der n fachen Teilchen ($n = 1, 2, 3, \dots$), D_{1n} die Summe der Diffusionskoeffizienten eines einfachen und eines n -fachen Teilchens, R_{1n} die Summe der Wirkungsradien eines einfachen und eines n -fachen Teilchens. Köhler¹⁾ weist darauf hin, daß der Wirkungsradius zweier Tropfen nicht einfach die Summe der beiden Wirkungsradien ist, sondern daß er vom Verhältnis der beiden Tropfenradien abhängt; nur für nahezu gleich große Tropfen hat der Wirkungsradius nach Köhler einen so großen Wert, daß Koagulation stattfinden kann, während er für verschieden große Tropfen wesentlich kleiner sein soll. Dies ist schwer verständlich. Wir versuchen im Abschnitt 3 dieses Kapitels eine andere Erklärung für das vorwiegende Zusammenfließen gleich großer Tropfen.

Durch die Beschränkung auf gleich große Tropfen vereinfacht sich die Formel dahin, daß für den Beginn der Koagulation nur das erste Glied der rechten Seite übrig bleibt:

$$-\frac{dv_1}{dt} = 4\pi D_{11}R_{11}v_1^2.]$$

Wir nehmen zunächst an, daß bei der Berührung Vereinigung eintritt, daß also $R_{11} = 2r$ ist. Der Diffusionskoeffizient eines einfachen Teilchens ist:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = 4 \cdot 10^{-9}, \quad D_{11} = 2D.$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} R &= 8,3 \cdot 10^7 \text{ die Gaskonstante,} \\ T &= 280^\circ \text{ die absolute Temperatur,} \\ N &= 6 \cdot 10^{23} \text{ die Loschmidtsche Zahl,} \\ \eta &= 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ die Zähigkeit der Luft,} \\ r &= 3 \cdot 10^{-3} \text{ der Teilchenradius.} \end{aligned}$$

Die mittlere Abnahme der Anzahl der Primärteilchen im cm³ pro sec ergibt sich also für den Beginn der Koagulation zu

$$-\frac{dv_1}{dt} = 4\pi \cdot 2D \cdot 2r \cdot 70^2 = 3 \cdot 10^{-6};$$

d. h. ein Teilchen verschwindet im Mittel alle 300000 sec = 3^{1/2} Tage.

Wir sehen also, daß das Regnen allein durch den Einfluß der Wärmebewegung nicht eintreten kann. Die thermische Grenzladung hat

1) H. Köhler, Met. Zeitschr. 44. 44. 1927.

1) H. Köhler, Medd. f. St. Met.-Hydr. Anst., Stockholm, 2, Nr. 5, 28 u. 29, 1925.

2) M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. phys. Chem. 92, 129, 1918.

daher für die Koagulation keine praktische Bedeutung, weil auch ungeladene Tropfen durch die Wärmebewegung zu selten zusammenstoßen. Bei Lufruhe ist also der Nebel immer trocken.

2. Koagulation durch Strömungsstruktur.

Die Koagulation des Wasser-Aerosols kann also nur durch Umrühren, d. h. durch Strömungsstruktur eintreten. Auf S. 156 der zitierten Arbeit gibt Smoluchowski für die mittlere Anzahl der pro Sekunde die Wirkungssphäre eines Teilchens durchstoßenden Teilchen die Formel:

$$n = \frac{4}{3} R^3 \nu \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Da im cm^3 ν Teilchen enthalten sind, ist die mittlere Anzahl der Teilchen, die pro Sekunde im cm^3 verschwinden, weil sie in die Wirkungssphäre irgendwelcher Teilchen gelangen:

$$-\frac{d\nu}{dt} = \nu n = \frac{4}{3} R^3 \nu^2 \frac{\partial u}{\partial z}.$$

R und ν haben die gleiche Bedeutung wie früher, und $\frac{\partial u}{\partial z}$ ist das Geschwindigkeitsgefälle.

Hierfür wurde von uns nach den Messungen von W. Schmidt der Wert $0,25 \cdot W$ angenommen, wobei W die Windgeschwindigkeit im m/sec ist (Kapitel III). Ob in Regenwolken das Geschwindigkeitsgefälle den gleichen Betrag hat wie am Boden, ist nicht bekannt. Man kann jedoch nach der Böigkeit, die man im Flugzeug auch in größeren Höhen antrifft, annehmen, daß die Böigkeit im Regenwolkenniveau der am Boden gemessenen gleich ist. Für die mittlere Geschwindigkeit der Regenwolken setzen wir $W = 6$ m/sec ein, so daß $\frac{\partial u}{\partial z} = 1,5$ wird.

$$-\frac{d\nu}{dt} = \frac{4}{3} \cdot (6 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 4900 \cdot 1,5 = 2,1 \cdot 10^{-3} / \text{cm}^3 \text{ sec}.$$

Ein Tropfen verschwindet also im Mittel alle 480 sec = 8 min.

Diese Zeit als Maß der Koagulationsgeschwindigkeit mag lang erscheinen; sie ist aber nicht zu lang, da sie ausreicht zur Erzeugung ergiebiger Niederschläge. Das zeigt die folgende Berechnung, die von der Verwendung gemessener Werte des Geschwindigkeitsgefälles der Strömungsstruktur absieht und unabhängig davon nur aus dem gemessenen mittleren Niederschlag von gleichförmigem Regen diese mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen bestimmt.

Dazu betrachten wir zunächst die Vorgänge in einer koagulierenden Wolke. Eine gleichförmig regnende Wolke im aufsteigenden Luft-

strom befindet sich einige Zeit lang in einem stationären Gleichgewichtszustande derart, daß das ausfallende Wasser durch Neubildung von Primärtropfen ergänzt wird. Dann können wir die Zahl der Primärtropfen im cm^3 als konstant ansehen.

Nach den Registrierungen, die in Groß-Borstel bei gleichförmigem Regen gemacht wurden, ergibt sich eine mittlere Regenhöhe von etwa 0,7 mm pro Stunde. Messungen der Schichtdicke von Nimbuswolken ergaben im Mittel 900 m, so daß aus einer Regenwolke

$$2,2 \cdot 10^{-10} \text{ g/sec. cm}^3$$

Wasser fallen.

Die Anzahl der Tropfen vom Radius $r = 3 \cdot 10^{-3}$ cm, die pro Sekunde im cm^3 mit gleich großen Tropfen zusammenstoßen, ist dann:

$$\frac{2,2 \cdot 10^{-10}}{\frac{4}{3} \pi (3 \cdot 10^{-3})^3}.$$

Der reziproke Wert hiervon ergibt 520 sec für die mittlere Zeit, in der ein Tropfen dieser Größe aus einem cm^3 einer Regenwolke verschwindet.

Die Berechnung nach der Strömungstheorie lieferte den Wert 480 sec. Dabei war der Anfang der Koagulation berechnet worden. Der Wert ist daher etwas kleiner, das heißt die Koagulationsgeschwindigkeit größer, als sich nach der Berechnung beim stationärem Gleichgewicht ergibt. Der eingesetzte Zahlenwert des Tropfenradius ist für diesen Vergleich bedeutungslos, da die Koagulationszeit in beiden Fällen proportional r^3 ist.

Trotz der Willkür, die in der Vorgabe des Wassergehalts, des Geschwindigkeitsgefälles und in der Annahme ungeladener Tropfen liegt, kann doch die gute Übereinstimmung der Größenordnung beider Werte als Bestätigung dafür gelten, daß es berechtigt ist, beim Problem der Koagulation und Beständigkeit die Wolke als Aerosol zu behandeln. Eine Rechnung zeigt, daß die Koagulationszeit nur um 20 Proz. wächst, wenn die Tropfen die halbe Grenzladung haben.

Es mag hier darauf hingewiesen werden, welch große Bedeutung der Strömungsstruktur zukommt, und wie wichtig es wäre, exakte Messungen dieser Größe auch in Bodenferne auszuführen¹⁾.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Die Veröffentlichung von P. Moltchanoff (Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. 16, 152, 1930) gibt zum ersten Male die Möglichkeit, das Geschwindigkeitsgefälle in einigen 100 m Höhe über dem Boden aus Drachenregistrierungen abzuschätzen. Danach kommt die von uns aus den W. Schmidtschen Beobachtungen am Boden entnommene Größe des Geschwindigkeitsgefälles (0,25 mal Windgeschwindigkeit in m/sec) sowohl in der Nähe des Bodens wie in einigen 100 m Höhe häufig vor.

3. Die Bedeutung einer trennenden Luftschicht für die Koagulation gleich- und verschieden-großer Tropfen.

Wenn man von gleichen zu ungleichen Tropfen übergeht, so ändert sich die vereinigende Kraft, weil zu den früher behandelten Fällen, bei denen die Wärmebewegung und die Strömungsstruktur die Vereinigung bewirken, der Fall tritt, daß ein größerer Tropfen auf Grund seiner höheren Fallgeschwindigkeit auf einen kleineren trifft. Verschieden-große Tropfen sollten sich also besonders leicht vereinigen, während doch Köhler¹⁾ nachgewiesen hat, daß vorwiegend nahezu gleich-große Tropfen zur Vereinigung gelangen.

Nimmt man nun mit Lenard²⁾ an, daß eine Luftschicht, die auf der Oberfläche der Tropfen sitzt, vor der Vereinigung von der Berührungsstelle verdrängt werden muß, so ist es möglich, das Vorwiegen der Koagulation gleich-großer Tropfen auf folgende Weise zu erklären:

Bei langsamer Annäherung ist der Widerstand der trennenden Luftschicht sehr klein. Sie kann daher besonders beim Bestehen elektrischer Kräfte verdrängt werden. Ist dagegen die Relativgeschwindigkeit der Tropfen groß, so kann die Luft zwischen den Tropfen als Polster wirken. Das Zusammentreffen der Tropfen wird dann zum halbelastischen Stoß, dessen Dauer zum völligen Verdrängen der Luft nicht ausreicht.

Die Relativgeschwindigkeiten, die durch den Unterschied der Fallgeschwindigkeit ungleich-großer Tropfen auftreten, sind nämlich bedeutend größer als die durch Strömungsstruktur hervorgerufenen Relativgeschwindigkeiten benachbarter Tropfen. Wir wollen zwei Tropfen betrachten, deren Radien nur um 10 Proz. voneinander abweichen. Da die Fallgeschwindigkeit dem Quadrat des Radius proportional ist, sind die Relativgeschwindigkeiten bei großen Tropfen besonders groß. Aber schon ein Tropfen vom Radius $5,5 \mu$ fällt bereits um $7 \cdot 10^{-2}$ cm/sec schneller als ein Tropfen vom Radius $5,0 \mu$.

Die Relativgeschwindigkeit benachbarter Tropfen durch Strömungsstruktur ist bedeutend kleiner. Bei einer mittleren Geschwindigkeit der Regenwolken von $W = 6$ m/sec wird die maximal wirksame Relativgeschwindigkeit durch Strömungsstruktur für Tropfen von Radius 5μ (vgl. Tab. III): $0,35 \cdot rW = 1 \cdot 10^{-3}$, also nur der 70. Teil des vorstehend berechneten Wertes der relativen Fallgeschwindigkeit.

Es ist also denkbar, daß bei Strömungsstruktur ein Verdrängen der trennenden Luftschicht auf der Tropfenoberfläche und damit eine

Vereinigung der zusammentreffenden gleich-großen Tropfen noch möglich ist, daß jedoch beim Übersteigen einer gewissen Relativgeschwindigkeit beim Fallen verschieden-großer Tropfen ein Abprallen an der Luftschicht stattfindet, wodurch die Vereinigung dieser Tropfen verhindert wird.

Auch wenn man eine extrem große mittlere Windgeschwindigkeit in Regenwolken von $W = 40$ m/sec annimmt, wird bei Strömungsstruktur die maximal wirksame Relativgeschwindigkeit gleich großer benachbarter Tropfen mit $r = 5 \mu$ erst $1/10$ der relativen Fallgeschwindigkeit zweier Tropfen mit 10 Proz. Radius-Differenz. Es ist aber fraglich, ob nicht bei so starkem Wind bereits die Relativgeschwindigkeit durch Strömungsstruktur infolge der Polsterwirkung der trennenden Luftschicht zum Abprallen der Tropfen führen kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir, daß sie diese Arbeit unterstützt hat.

Hamburg, Meteorol. Institut der Universität, verbunden mit der Meteorol. Versuchsanstalt der Deutschen Seewarte, 10. Januar 1930.

(Eingegangen 11. Januar 1930.)

Ein Beitrag zu den Versuchen über die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles.

Von F. Běhounek.

In den letzten Jahren sind verschiedene Arbeiten veröffentlicht worden, welche die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles zum Gegenstand hatten. Abgesehen von den Arbeiten A. Nodons¹⁾, welche wegen ihrer definitorischen Ungenauigkeit jedweder Analyse unzugänglich sind, haben wir es hier mit den Publikationen von St. Maracineanu²⁾, welche teilweise mit der Unterstützung von H. Deslandres ausgeführt wurden, ferner mit den von W. F. G. Swann³⁾ kommentierten Versuchen L. R. Maxwells⁴⁾ und schließlich mit den Experimenten von L. N. Bogojavlensky⁵⁾ zu tun.

1. Frl. St. Maracineanu maß die Halbwertszeit eines auf Blei deponierten Poloniums-

1) A. Nodon, C. R. **174**, 1061, 1922; **175**, 1086, 1922; **176**, 1705, 1923.

2) St. Maracineanu, C. R. **181**, 774, 1925; **183**, 345, 1926; **184**, 1322, 1547, 1927; **185**, 122, 1927; **186**, 746, 1928.

3) W. F. G. Swann, Nature **122**, 908, 1929.

4) L. R. Maxwell, Nature **122**, 907, 1929.

5) L. N. Bogojavlensky, Nature **123**, 872 1929; Journal de Physique **10**, 321, 1929.

1) H. Köhler, Medd. f. Stat. Met.-Hydr. Anst. Stockholm **2**, Nr. 5, 69, 1925.

2) Ph. Lenard, Met. Zeitschr. **21**, 249, 1904.

präparates und fand nach Abfluß einer gewissen Zeit, daß die gegenüberliegende, ursprünglich inaktive Seite der Bleiplatte eine gewisse Aktivität erlangt hatte, welche im weiteren Zeitverlauf anstieg. Anfangs dachte sie, daß es sich um eine schnelle Diffusion von Poloniumatomen ins Blei handelte, später jedoch erklärte sie diese Aktivität als Folge einer Anregung des Bleies unter der Wirkung der α -Strahlung des Poloniums, durch welches aus dem Blei Radium D und durch dessen Zerfall wieder Polonium entstehen sollte, welches dann auf der ursprünglich inaktiven Seite gemessen wurde. Die Versuche, welche in Wien von E. Rona und Ewald A. W. Schmidt¹⁾ unternommen wurden, führten jedoch zu negativen Ergebnissen und konnten diese Aktivität zwanglos durch ein oberflächliches Überkriechen des Poloniums von der aktivierten Seite der Bleiplatte auf die gegenüberliegende erklären. Dieses Versuchsergebnis wurde später durch die in Paris durchgeführte Arbeit von Frl. Montel²⁾ bestätigt, welche überdies nachwies, daß Poloniumatome wirklich das Blei durch Spalten („par les failles“) zwischen den einzelnen Kristallen durchsetzen können, daß jedoch diese Diffusion durch die Deponierung des Poloniums in Form seiner salzsauren Lösung, also durch die chemische Wirkung der anwesenden Säure bedingt sei.

Die weiteren Arbeiten von St. Maracineanu betreffen den Einfluß der Insolation und hohen Spannung auf die Aktivität des Urans, Bleis, Zinks und Kupfers. In allen Fällen wurde ein positiver Effekt festgestellt. Bei der Bestrahlung von auf Glas deponiertem Uranoxyd mit Sonnenstrahlen (die Autorin gibt aber nicht an, um welche von den drei Formen des Uranoxyd es sich handelte) schwankte während 60 Tagen die Aktivität innerhalb von Grenzen, welche 22 Proz. der ursprünglichen Aktivität betrug, am 120. Tage erreichte diese Variation sogar den Wert von 100 Proz. Die Messungen der Aktivität des Pb , Cu und Zn wurden auf dem alten Dache des Observatoire de Paris vorgenommen, welches aus diesen drei Metallen besteht. Die Teile des Daches, welche der Sonne ausgesetzt waren, erwiesen sich aktiver (im Mittel um das Vierfache der natürlichen Zerstreuung des Apparates mit einem Maximum eines 25-fachen der natürlichen Zerstreuung), während die dauernd im Schatten gelegenen Teile des Daches frei von Aktivität blieben. Die Messungen wurden mit dem Szillardschen Einquadrat-Elektrometer³⁾ vorgenommen, einerseits direkt auf dem Dache während der Insolation, andererseits im Laboratorium, wohin

entsprechende Probestücke vom Dache zum Zwecke der Messung transportiert wurden. In beiden Fällen war der Effekt ungefähr gleich — er war angeblich durch α -Teilchen bedingt, — er sank auf einen ganz unbedeutenden Wert, wenn man die oberflächliche Schicht der Metalle, welche ursprünglich der Sonne ausgesetzt war, abkratzte. — Auch das käufliche Blei erwies sich nach Insolation als schwach aktiv, so daß der Maximalwert der Aktivität ungefähr der natürlichen Zerstreuung des Apparates gleichkam. Die Intensität dieses Stromes in absoluten Einheiten wird von der Verfasserin nicht angegeben. Bei den vom Dache des Observatoriums genommenen Bleiprobe fand die Verfasserin durch Messungen, welche über ein Intervall von 300 Tagen erstreckt wurden, eine Veränderung der Aktivität im Sinne einer regelmäßigen Abnahme, vergleichbar mit dem exponentiellen Zerfall des Poloniums.

Nur in einer Arbeit¹⁾ wird die Konstante des Elektrometers in absoluten Einheiten angegeben, so daß in denselben Einheiten die Intensität des gemessenen Ionisationsstromes berechnet werden kann unter der — von der Verfasserin durchaus nicht gestützten — Voraussetzung, daß durch das Hineinlegen der Proben in den Apparat dessen Kapazität sich nicht merklich verändert.

Alle angeführten Experimente wurden im hiesigen Institute von neuem ausgeführt und zwar auf folgende Weise:

a) Uran: Da die Verfasserin nicht angibt, um was für eine Form des Uranoxyds es sich handelte, wurden Versuche sowohl mit dem hellolivengrünen Oxyd UO_3 als auch mit dem grauschwarzen Oxyd U_3O_8 angestellt. Die zur Messung benützte Apparatur bestand aus einem piezoelektrischen Quarz²⁾, einem Quadrantelektrometer und einer Ionisationskammer, wie es im Institut Curie benützt wird und aus Fig. 1 ersichtlich ist. Wie die Figur zeigt, wird eigentlich eine Elektrode durch den ganzen Mantel der inneren Kammer gebildet, wodurch im Innern der Ionisationskammer keine Räume ohne elektrisches Feld entstehen können, was bei älteren Kondensatorentypen vorkommt, welche im Innern der Ionisationskammer mit zwei isolierten, kreisförmigen Elektroden ausgestattet sind, während der Mantel der Kammer geerdet ist.

Die Anwendung der piezoelektrischen Kompensation ermöglicht eine schnelle und genaue Messung und überdies ist die piezoelektrische Konstante des Apparates in hohem Maße konstant. In unserem Falle veränderte sie sich im Laufe von 6 Jahren nicht um einen meßbaren

1) E. Rona und E. A. W. Schmidt, Wien. Ber. (IIa), **136**, 67, 1927.

2) E. Montel, J. de Phys. (VI), **10**, 78, 1929.

3) B. Szillard, C. R. **180**, 576, 1925.

1) St. Maracineanu, C. R. **184**, 1322, 1927.

2) Siehe zum Beispiel Meyer-Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., 291, 1927.

Wert. Sie beträgt 2,29 E.S.E. für 1 kg. Der zuführende, das Elektrometer, den piezoelektrischen Quarz und die Ionisationskammer verbindende Draht war mit von Paraffin gefüllten Metallzylindern versehen, welche geerdet wurden. Direkt konnten noch Ströme gemessen werden, welche dem Erheben eines Gewichtes von 5 g

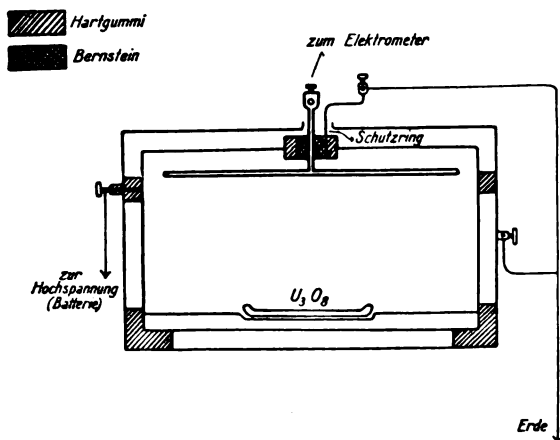


Fig. 1.

während 30 Sek. entsprachen mit einer Genauigkeit von ± 3 Proz., in absoluten Einheiten noch $2,29 \frac{0,005}{30}$ E.S.E., d. i. $3,80 \cdot 10^{-4}$ E.S.E. mit einer Genauigkeit von ± 3 Proz. Der spontane Ionisationsstrom der ganzen Apparatur war von dieser Größenordnung. Er wurde natürlich vor und nach jeder Messung sorgfältig gemessen und sein Mittelwert von dem des Ionisationsstromes von Uranoxyd abgerechnet. Das verwandte UO_3 war auf einer kreisförmigen Messingplatte von 65 mm Durchmesser angebracht, deren Rand 1 mm hoch war. Die Deposition des Oxyds auf der Platte wurde auf übliche Weise vorgenommen, d. i. das UO_3 wurde pulverisiert, mit Alkohol¹⁾ versetzt und auf die Platte ausgeschüttet. Nach vollständigem Verdunsten des Alkohols wurde gemessen und der ermessene Wert des Ionisationsstromes auf den Druck von 76 cm Hg und die Temperatur von 15^0 C korrigiert. Der so gemessene Ionisationseffekt betrug vor der Insolation $4,97 \cdot 10^{-2}$ E.S.E. Das Präparat wurde sodann entweder direkt oder in einer Papierschachtel mit Zelluloiddeckel der Insolation ausgesetzt. Im Monat Juni wurden 3 Insolationen vorgenommen, von welchen eine 1 Stunde, zwei 2 Stunden lang dauerten²⁾. Nach jeder Insolation

wurde die Aktivität des Präparates eine Woche lang gemessen. Im Juli wurde eine 8 Stunden dauernde Insolation vorgenommen und dann 20 Tage lang die Aktivität des Präparates gemessen; dann wurde eine 56-tägige Pause eingeschaltet, das Präparat in der Ionisationskammer belassen und am 76. Tage nach der Insolation wieder bewertet. Die erlangten Werte des Ionisationsstromes wurden stets auf den Druck von 76 cm Hg und die Temperatur von 15^0 umgerechnet. In allen Fällen zeigten sich bloß unregelmäßige Schwankungen um den Mittelwert, die Variation zwischen niedrigstem und höchstem Wert betrug höchstens 3 Proz. des Mittelwertes. Die letzte Beobachtungsreihe (vom Juli) ist in Fig. 2 graphisch wiedergegeben. Die Maximalvariation des Ionisationsstromes beträgt hier bloß 2,8 Proz. des Mittelwertes³⁾. Die unregelmäßigen Ionisationswerte können zwanglos durch eine Veränderung der Oberfläche des Präparates erklärt werden, durch welche eine Veränderung in der Menge der ausgesandten α -Teilchen bedingt wird. Wie schon P. Lebeau²⁾ und C. Staehling³⁾ festgestellt haben, verändert sich das UO_3 bei Berührung mit feuchter Luft, und durch Hydratationsvorgänge verändert sich die Oberfläche der deponierten Schicht, wodurch eine Schwankung in der Emission der im Präparat teilweise absorbierten α -Teilchen eintritt. Staehling konnte bei seinen Präparaten im

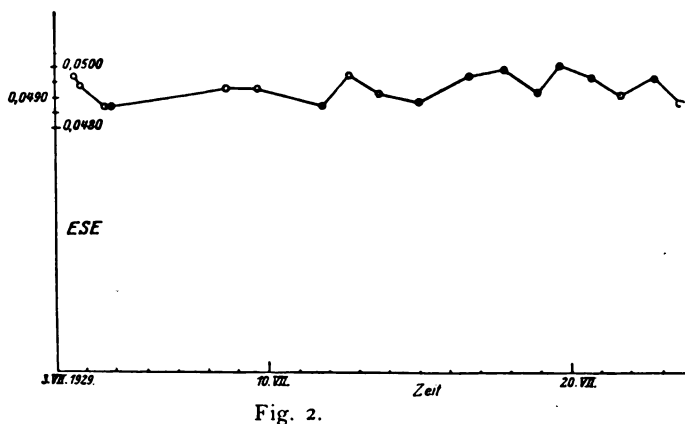


Fig. 2.

Laufe von 6 Jahren eine Variation im Sinne einer Abnahme der Aktivität von 5—30 Proz. des Ursprungswertes feststellen.

Der Versuch mit dem grünen Oxyd hatte also ein negatives Ergebnis. Ein Einfluß der

1) Die Benützung des Alkohols an Stelle von Äther oder Chloroform hat den Vorteil, daß dabei eine gleichmäßigere Schicht von Uranoxyd entsteht.

2) St. Maracineanu macht nirgends die Angaben für die Dauer der Insolation.

1) Der Wert des am 76. Tage nach der Insolation gemessenen Ionisationsstromes ist in der Figur nicht verzeichnet, er ist jedoch nur um 0,2 Proz. größer als der ursprüngliche.

2) P. Lebeau, C. R. **174**, 388, 1921.

3) C. Staehling, C. R. **169**, 1036, 1919.

Insolation auf die Aktivität des grünen Oxyds konnte nicht festgestellt werden.

Der Versuch mit U_3O_8 wurde sowohl mit dem auf einer Messingplatte derselben Ausmaße, wie im vorhergehenden Versuch, deponierten Oxyd als auch mit auf einem Uhrglas vom Durchmesser 6 cm ausgebreiteten U_3O_8 Präparat vorgenommen. Die Insolationen wurden in der zweiten Hälfte des Monats September vorgenommen. Das auf der Messingplatte deponierte Präparat wurde zweimal zu je 3 Stunden bestrahlt, das Uhrglaspräparat wurde dreimal bestrahlt; zum erstenmal 30 Minuten, zum zweiten 2 Stunden und zum dritten male 8 Stunden lang. Die Intensität des Ionisationsstromes betrug vor der Insolation 0,0824 E.S.E. beim Präparat mit der Messingunterlage und 0,0636 E.S.E. beim auf dem Uhrglas deponierten Oxyd. Nach jeder Insolation wurde die Aktivität der Präparate eine zeitlang gemessen, und zwar wurde nach Insolationen von 0,5—3 Stunden Expositionsdauer die betreffende Messung 10 Tage, bei Expositionen von 8 Stunden 27 Tage lang vorgenommen. Die erlangten Werte des Ionisationsstromes wurden auf den Druck 76 cm Hg und die Temperatur von 15°C umgerechnet¹⁾. In allen Fällen wurden unregelmäßige Schwankungen um den Mittelwert ohne jede Gesetzmäßigkeit festgestellt. Die Schwankungen beim Präparat auf der Messingschale betrugen höchstens 1,2 Proz. des Mittelwertes, beim Uhrglaspräparat 1,6 Proz. Dabei verstehen wir, wie früher, unter Schwankungen die Differenz zwischen dem Maximal- und Minimalwert des Ionisationsstromes, welche in einer ganzen Untersuchungsserie, d. i. in einem Intervall von 10 bis

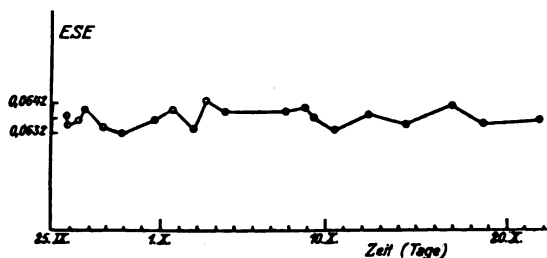


Fig. 3.

20 Tagen gefunden wurden. Eine unserer Messungsserien ist in Fig. 3 graphisch wiedergegeben. Sie bezieht sich auf das U_3O_8 Präparat, welches auf Glas deponiert war und 8 Stunden bestrahlt, worauf während 27 Tagen seine Aktivität gemessen wurde. Wie aus den Ziffern und der

1) Der Einfluß dieses Faktors ist nicht unbedeutend. Beim Präparat, welches 20 Tage lang gemessen wurde, waren die Grenzwerte dieses Faktors 1,0160—1,0352; somit betrug die betreffende Korrektur in diesen Fällen 1,6—3,5 Proz. des gemessenen Ionisationseffektes.

Kurve (Fig. 3) zu ersehen ist, sind die Abweichungen vom Mittelwert beim U_3O_8 kleiner als beim UO_3 , was im Einklang mit den Eigenschaften dieses Oxyds steht, da es von allen drei Formen des Uranoxyds (U_3O_8 , UO_3 und UO_2) das beständige ist. Also auch das Ergebnis dieser Experimente ist negativ; ein Einfluß der Insolation auf U_3O_8 konnte nicht festgestellt werden.

b) Blei, Zink und Kupfer: Aus jedem dieser Metalle wurden kreisförmige Scheiben mit einem Durchmesser von 8 cm und einer Dicke von 0,1 cm angefertigt, welche als Deckel für die auf das Wulfsche Zweifadenelektrometer aufgesetzte Ionisationskammer dienten. Die Ionisationskammer war von zylindrischer Form, hatte ca. 450 cm³ Inhalt und eine zentrale Elektrode von 8 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser. Die Kapazität des ganzen Systems betrug 5,0 cm, die Voltempfindlichkeit des Elektrometers 1,5 Volt per einen Skalenteil. Vor Aufnahme der Messungen wurde 14 Tage lang mit Messingdeckel gemessen und der Mittelwert der Spontanzerstreuung mit $1,02 \cdot 10^{-4}$ E.S.E. und Abweichungen von ± 8 Proz. festgestellt. Die Messungen, welche mit Blei, Zink und Kupfer vor und nach Insolation vorgenommen wurden, bleiben alle in den genannten Grenzen. Wenn also irgendein Einfluß auf die Spontanaktivität dieser drei Metalle bestand, war er sicher kleiner als $0,08 \cdot 1,02 \cdot 10^{-4}$, d. i. $0,82 \cdot 10^{-5}$ E. S. E. Wie gewöhnlich, wurden alle gemessenen Ionisations-Werte auf den Druck von 76 cm Hg und die Temperatur von 15°C umgerechnet. Die Insulationszeit schwankte zwischen 1 Stunde und 2 Monaten und die Expositionen wurden von Mitte Juni bis Mitte September 1929 vorgenommen. Die Probestücke der insolierten Metalle wurden alle 5 Minuten nach der beendeten Insulationszeit gemessen, mit Ausnahme des Falles der zweimonatlichen Exposition, wo das betreffende Intervall 30 Minuten betrug, die Zeit der Messung schwankte für jedes Stück zwischen 1—4 Wochen. Bei jeder Messung wurde die Spontanzerstreuung des Apparates für Messing- und Aluminiumdeckel kontrolliert. Die gefundenen Werte blieben alle in den oben angeführten Grenzen. Da der gegebene Fall der einzige ist, in dem St. Maracineanu die Konstante des Apparates angibt¹⁾, kann ein Vergleich der von ihr ermittelten Werte mit den in den vorliegenden Versuchen gefundenen vorgenommen werden.

Die spontane Ionisation des Apparates der Verfasserin betrug bei Verwendung eines Aluminiumbodens durchschnittlich $7,8 \cdot 10^{-6}$ E.S.E., die Ionisationswerte, welche bei Aufstellung des

1) St. Maracineanu, C. R. 184, 1322, 1927.

Apparates direkt auf dem von der Sonne bestrahlten Bleidache des Pariser Observatoriums gefunden wurden, betrugen $31,8$ bis $175 \cdot 10^{-5}$ E.S.E., während das käufliche Blei, laut den Angaben der Autorin, bei Insolation¹⁾ nur eine schwache Aktivität, deren Gleichgewichtswert der Spontanionisation des Apparates gleichkam, also $7,8 \cdot 10^{-5}$ E.S.E. betrug, erreichte.

Bei den Zink- und Kupferteilen des Daches bestanden ähnliche Verhältnisse, die „Aktivität“ war ungefähr vom selben Grad. Durch einen Vergleich dieser Ziffern mit den von uns ermittelten Werten geht hervor, daß die von der Verfasserin erlangten Werte die von uns für die Maximalaktivität ermittelte Zahl (d. i. $0,82 \cdot 10^{-5}$ E.S.E.) um das 10—200fache übertreffen.

Die Versuche also, die mit der Insolation von Blei, Zink und Kupfer gemacht wurden, hatten — in den Grenzen der Empfindlichkeit der angewandten Apparatur, welche nicht kleiner war als die Empfindlichkeit der Apparatur von St. Maracineanu — negativen Erfolg. Gegen den möglichen Einwand, daß der von der Autorin ermittelte Effekt kumulativen Charakters sei, d. h., daß man jahrelang bestrahlte Proben messen müsse, sei auf den Fall des im Laden gekauften Bleies verwiesen, bei dem Verfasserin nach der Insolation erhöhte Aktivitätswerte feststellte²⁾. St. Maracineanu erklärte die gefundenen abnorm hohen Ionisationswerte des bestrahlten Bleies, Kupfers und Zinks durch die, unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen erlangte Aktivität dieser Metalle. Blei sollte dadurch in *RaD* und dieses durch den gewöhnlichen radioaktiven Zerfall in *RaF* verwandelt werden. Die festgestellte Ionisation wird von der Verfasserin hauptsächlich den α -Strahlen des entstandenen Poloniums zugeschrieben, sowie auch teilweise den β -Strahlen des *RaD*. Den Einfluß der Sonne erklärte H. Deslandres³⁾ durch die Aktivität der Sonne, welche die Emission einer korpuskulären Strahlung aus den tieferen Schichten der Sonne mit begleitenden Ultra-X-Strahlen zur Folge haben sollte, durch deren Einfluß die beschriebene Anregung des Bleies zustande kommen sollte. Hierzu sei bemerkt, daß die vorliegenden negativen Versuche dieser Arbeit im Juni bis September 1929, also zu einer dem Maximum der Sonnenwirkung nicht fernen Zeit, ja sogar zu einer Zeit von erhöhter Sonnentätigkeit, welche sich gegen Ende Juni durch zwei Sonnenflecke von 0,00135 bzw. 0,00200 Flächenausmaß der betreffenden Hemisphäre kundgab, unternommen wurden.

Es ist nicht Zweck dieser Arbeit zu suchen, warum die Messungen von St. Maracineanu nicht mit unseren übereinstimmen, es sei hier jedoch auf einen Umstand verwiesen: die Verfasserin stellte nach Abkratzen der oberflächlichen, exponierten Schicht einen Abfall der „Aktivität“ auf die Werte der natürlichen Zerstreuung fest. Daraus würde hervorgehen, daß sich die Wirkung jener Ultra-X-Strahlen bloß auf eine dünne, oberflächliche Schicht der Metalle erstrecken würde; es ist schwer, sich den Charakter von Strahlen vorzustellen, welche die einem Quecksilberpanzer von 76 cm gleichwertige Erdatmosphäre durchsetzen könnten und dann gleich von einer wenige Zehntel Millimeter dicken Bleischicht absorbiert würden!¹⁾

2. L. R. Maxwell (loco cit.) maß Polonium auf dem Grunde eines Schachts, welcher der New Jersey Zinc Company (Franklin, N. J.) gehörte, in der Tiefe von 1150 Fuß (350 m) mit Hilfe einer elektrometrischen Kompensationsmethode. In den Grenzen der Versuchsfehler (± 1 Proz.) fand er keine Differenz gegenüber der Geschwindigkeit des Zerfalles auf der Erdoberfläche. Das Experiment wurde in Hinsicht auf die Perrinsche Hypothese, laut welcher die kosmische ultrapenetrante Strahlung Ursache des radioaktiven Zerfalls sei, vorgenommen.

W. F. G. Swann (loco cit.) berechnete das erwähnte Maxwellsche Experiment theoretisch. Die auf Grund der Millikanschen Absorptionsexperimente aus der Diracschen Formel hervorgehende Frequenz der kosmischen Strahlung führt zu der Energie eines Strahles von $1,3 \cdot 10^{-4}$ Erg, die von einem Strahl hervorgerufene Gesamtionisation berechnet Swann zu $0,54 \cdot 10^7$ Ionenpaare in der Luft. Wenn alle Messungen der Größenordnung nach mit einer Ionisation von 1,4 Ionenpaaren pro ccm/sec übereinstimmen, geht daraus hervor, daß ungefähr $2,6 \cdot 10^{-7}$ von der Gesamtenergie eines Strahles in 1 cm³ Luft in 1 sec absorbiert wird oder $1,3 \cdot 10^{-4}$ in 1 g Stoff in 1 Sek. Swann schätzt dann das Gewicht des von Maxwell benützten Poloniums ab und führt den Beweis, daß in seinem Präparat ein ganzer Strahl der kosmischen Strahlung in 10^{15}

1) Der Einfluß der in der Atmosphäre enthaltenen Atome von *RaA*, *B* und *C* kann immer bestehen und ist schwer auszuschalten. Er führt natürlich zur Bildung von Polonium über *RaD* und dies könnte die von St. Maracineanu beobachtete Aktivität, welche sich sogar durch Szintillationen kundgab, erklären. Die verschiedenen Aktivitäten von Stein, bestrahltem und unbestrahltem Metalldach, welche die Verfasserin als Argument gegen diese Einwendung anführt, liefern keinen eindeutigen Beweis, denn die Ablagerung von radioaktiven Atomen auf dem Dache kann von verschiedenen Faktoren abhängen und somit stellenweise stark veränderlich werden.

1) Über die Dauer der Insolation in diesem Falle macht die Verfasserin keine Angaben.

2) St. Maracineanu, C. R. 186, 746, 1928.

3) H. Deslandres, C. R. 184, 1324, 1927.

Sek., d. i. in 20 Millionen Jahren absorbiert werden müßte. Das ist freilich ein derart diskontinuierlicher Prozeß, demgegenüber der Zerfall des Poloniums vollständig kontinuierlich erscheint. Nach Swann ist es daher als sehr unwahrscheinlich zu betrachten, daß auf experimentellem Wege ein Einfluß der kosmischen Strahlung auf den Zerfall des Poloniums festgestellt werden könnte.

Swanns Schlüsse wären durchaus richtig, wenn es richtig wäre, daß zur Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles Energie von derselben Ordnung notwendig sei, wie sie ja durch die Energie eines ganzen kosmischen Strahles (Ultra- γ -Strahles oder Heßschen Strahles) gegeben ist. Für diesen Schluß fehlt jedoch die nötige Voraussetzung und wir können durchaus nicht sagen, wie groß die nötige Energie sein müßte und ob ein kleiner Teil der Energie, welcher beim Durchgang jedes Strahles durch die Materie absorbiert wird, nicht auch wirksam sein kann. In diesem Falle wäre die Intensität der kosmischen Strahlung, d. i. die in der Zeiteinheit (1 Sek.) die Flächeneinheit durchsetzende Menge der Strahlen ausschlaggebend. Diese ist aber ganz bedeutend. Laut den letzten Versuchen von Bothe-Kolhörster¹⁾, welche zu dem Ergebnis führten, daß die kosmische Strahlung korpuskulären Charakter habe, würden auf 1 cm² in 1 Sek. 0,01 Partikel auffallen, wobei die Energie eines Partikels 10^9 e-Volt, d. s. $1,6 \cdot 10^{-3}$ Erg betragen würde.

Im Gegensatz zu den negativen Versuchsergebnissen von Maxwell glaubte Bogojavlensky (loc. cit.) einen Einfluß der Ultrastrahlung auf den radioaktiven Zerfall des Poloniums nachgewiesen zu haben, freilich unter einer anderen Vorbedingung. Er setzte nämlich voraus, daß die Ultrastrahlung nicht aus dem Kosmos, sondern aus dem Erdinneren komme. Bogojavlensky exponierte im ganzen auf 18 verschiedenen Stellen von U. S. S. R. 5 Monate lang elektrolytisch auf vergoldeten Messingunterlagen zubereitete Poloniumpräparate. Die Präparate wurden mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ Proz. vor und nach der Exposition gemessen und für die Halbwertszeit des Poloniums Werte gefunden, die zwischen 125,6 und 181,6 Tage gelegen waren. Dieselben Präparate wurden dann während weiterer 5 Monate in Leningrad belassen, wonach sie sämtlich eine Halbwertszeit von 137,2—139,5 Tage aufwiesen. Verfasser erklärt dies durch die Anwesenheit von radioaktiven Stoffen in der Erdkruste des betreffenden Ortes. Falls es eine aus dem Erdinneren kommende anregende Strahlung gibt, muß sie in den radioaktiven Schichten der Erdkruste absorbiert werden. Dadurch erklärt Ver-

fasser die größte Abweichung von $T = 181,6$ Tage, welche am Kaukasus an Stellen von tektonischen Störungen gefunden wurde, wo die Absorption der intraterrestrischen Strahlung infolge eines größeren Inhalts von radioaktiven Stoffen am größten sein sollte.

Das Experiment Maxwells wurde wiederholt und erweitert, wobei auch Rücksicht auf den Versuch Bogojavlenskys genommen wurde.

Aus einer salzsäuren Lösung wurde auf elektrochemischem Wege Polonium auf Silberblech niedergeschlagen, dieses in Vierecke von 1 cm Fläche zerschnitten und jedes Viereck zwischen zwei fest zusammengeschraubte Messingplättchen von 1 mm Dicke gelegt. Je eins von diesen Plättchen hatte eine kreisförmige Öffnung von 6 mm Durchmesser, durch welche die zur Messung der Intensität des Präparates bestimmten α -Strahlen durchgingen. Der gemessene Wert betrug in bezug auf die ganze Kreisöffnung bei betreffender Korrektur für den Randeffekt ungefähr $\frac{1}{4}$ der im Raumwinkel von 180° enthaltenen Gesamtstrahlung. Da der gemessene Wert vor der Exposition ungefähr 0,0954 E.S.E. ausmachte, geht hieraus für die Intensität des ganzen Präparates der Wert von 0,378 E.S.E. hervor; unser Präparat war also von derselben Ordnung wie das von Maxwell verwandte.

Die Messung wurde mit der bereits beschriebenen piezoelektrischen Kompensationsmethode mit einer Genauigkeit von $\pm 0,4$ Proz. vorgenommen. Zum Zwecke der Kontrolle, daß alle Präparate bloß RaF enthielten, wurden sie gleich nach ihrer Herstellung (Zeit t_0) und darauf nach 50 Tagen (Zeit t) gemessen. Das Verhältnis beider Aktivitäten war für 6 Präparate 0,782 mit Abweichungen von $\pm 0,5$ Proz. vom Mittelwerte. Setzen wir $\lambda F = 5,078 \cdot 10^{-3} d^{-1}$, geht hieraus für die Zeit von 50 Tagen ein Aktivitätsverhältnis von 0,776 hervor¹⁾, ein Verhältnis, das also ungefähr um 0,8 Proz. kleiner ist als das von uns gemessene. Der Grund dieser größeren Ziffer ist im gegebenen Falle offenbar eine geringe Beimischung von RaD , welches jedoch bei diesem Experiment keine Rolle spielen kann, da die Präparate zugleich an verschiedneen Stellen exponiert wurden und ursprünglich ein gleiches Aktivitätsverhältnis aufwiesen, welches nach demselben Zeitintervall für alle wieder bestimmt wurde.

Nach der zweiten Messung wurden die Präparate in einer Zinkschachtel eingeschlossen, welche zugelötet und zugeplombt war. Zwei von ihnen wurden dann in den Bleibergwerken von Příbram im Annaschacht in einer Tiefe von

1) Bothe-Kolhörster, Physik. Zeitschr. 30, 516, 1929.

1) Meyer-Schweidler, Radioaktivität, 458, (1927).

1350 m (d. i. in einer Seehöhe von — 813 m) also ungefähr viermal tiefer als das Präparat von Maxwell, deponiert, zwei wurden in Prag belassen (in einer Seehöhe von 200 m), zwei endlich wurden in der Tatra am Štrbské Pleso in einer Seehöhe von 1332 m deponiert. Die Expositionsdauer betrug beim ersten und dritten Falle 52 Tage, im zweiten 60 Tage, die Zeit, welche zwischen der vor und nach der Exposition vertriebenen Messung verfloß, 60 Tage. Das Verhältnis der nach der Exposition erlangten Aktivität zu der vor der Exposition gemessenen schwankt bei allen 6 Präparaten zwischen 0,738 und 0,744; sie war also in den Fehlergrenzen für alle Präparate gleich. Mit Rücksicht auf die Messung von Bogojavlensky sei hier eine Bemerkung über den geologischen und mineralogischen Charakter der Stellen angeführt, an welchen das Polonium exponiert wurde. In Pířbram handelt es sich um eine Kambriumformation, aus Grauwacke bestehend, unter der präkambrische Schiefer angehäuft sind. In Prag handelt es sich um Silurschieferformationen, auf dem Štrbské Pleso um Granit. Die Radioaktivität des Schiefers¹⁾ ist bedeutend kleiner als die des Granits und beträgt ungefähr $1 \cdot 10^{-12}$ g Radium pro Gramm, während der Granit ungefähr $4 \cdot 10^{-12}$ g Radium in einem Gramm enthält. Außerdem war das in Pířbram deponierte Präparat um 2145 m tiefer gelagert, als das Präparat in der Tatra. Nach der Ansicht Bogojavlenskys über den intraterrestrischen Ursprung der anregenden Strahlung mußten sich diese beiden Umstände (d. i. die kleine Radioaktivität der betreffenden Formation und die größere Tiefe ihrer Lage resp. die größere Höhe der Expositionsstelle und die größere Radioaktivität der betreffenden Formation) gegenseitig verstärken und bei dem Pířbramer Präparat zu einer erhöhten Absorption der anregenden Strahlung und somit zur Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit des Poloniums führen, während das in der Tatra deponierte Präparat kleinere Absorption und somit eine Verlangsamung des Zerfalls des Poloniums aufweisen sollte. Im angeführten Experimente wurde jedoch bei den beiden Präparaten im Bereiche der Fehlergrenzen (ca. $\pm 0,5$ Proz.) die gleiche, gegenüber der ursprünglichen unveränderte Zerfallsgeschwindigkeit festgestellt.

Es schien von Interesse zu sein, die vorigen Versuche zu erweitern und zwar auf das Gebiet der β -strahlenden Substanzen. In der Tat, wenn wir voraussetzen, daß die zur Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles nötige Energie proportional jener der emittierten Strahlung ist, so können wir eher bei den β -strahlenden Elementen einen be-

stimmbaren Effekt erwarten, als bei den α -strahlenden. Die Energie der β -Strahlen des Poloniums, für welche meistens solche Versuche durchgeführt wurden, beträgt $8,34 \cdot 10^{-6}$ Erg¹⁾, dagegen sind z. B. für die β -Strahlung von UX_1 die Grenzwerte der Energie $7,09 \cdot 10^4$ bzw. $1,24 \cdot 10^5$ e. Volt²⁾, was also 1,13 bzw. $1,97 \cdot 10^{-7}$ Erg entspricht. Dies repräsentiert eine mehr als ca. 40mal kleinere Energie als die der α -Strahlen des Poloniums beträgt.

Zum beabsichtigten Versuch wurde von 1 kg Uranyl Nitrat UX_1 in der Form von Ceroxyd abgeschieden und im Pulverzustand in Glaskapillaren von 2 mm Lichte und 0,25 mm Wandstärke gefüllt. Es wurden zwei solche Kapillaren hergestellt, die eine ungefähr 5 cm, die andere 9 cm lang und zugeschmolzen.

Zur Messung der Zerfallskonstante wurde eine spezielle Kompensationseinrichtung erdacht, welche in Fig. 4 abgebildet ist. Zwei zylindrische Ionisationskammern A_1 und A_2 waren durch ihre Zentralelektroden mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer E und dem Erdungsschlüssel S leitend verbunden. Die Ionisationskammern waren vom selben Typ wie für die Emanationsmessung gewöhnlich gebraucht, von ca. 0,5 Liter Inhalt, luftdicht angeschlossen und durch einen geerdeten Mantel als elektrostatischen Schutz versehen. Der einzige Unterschied bestand darin, daß die Zentralelektroden hohl und

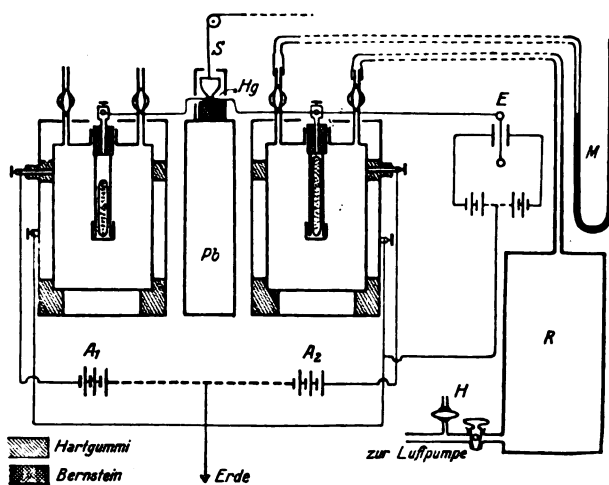


Fig. 4.

zwar von Röhrchen von 0,15 mm Wandstärke und 2,4 mm inneren Durchmesser gebildet wurden, in deren Innern die Kapillaren mit UX_1 eingeschlossen wurden. Somit war die genaue Lage der beiden Kapillaren bei jedem Einlegen ge-

1) Meyer-Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl. S. 628 u. 629.

2) ebenda, S. 633.

1) G. Kirsch, Geologie und Radioaktivität S. 43.

sichert. Während die Hähne von A_1 geöffnet wurden, war ein Hahn von A_2 , wo die größere Menge von UX_1 eingeschlossen war, dauernd mit einem Quecksilbermanometer M , der andere Hahn mit der Luftpumpe verbunden. Die beiden Kammern wurden auf dasselbe Potential (550 Volt), jedoch mit entgegengesetztem Zeichen mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie geladen, deren Mitte geerdet war. Die Schneiden des Elektrometers wurden auf das Hilfspotential von ± 190 Volt gebracht; dann wurde mit der Auflademethode, bei einer mittleren Fadenempfindlichkeit von ca. 25 Skalenteilen pro 0,01 Volt beobachtet. Vor jeder Messungsreihe wurde die Empfindlichkeit des Elektrometers mit Hilfe eines Akkumulators von 2 Volt Spannung, eines Westonschen Millivoltmeter und Rheostat (nicht gezeichnet in der Fig.) kontrolliert: Bei gewöhnlichem Druck wurde mit dem Elektrometer die Differenz der Ionisationsströme $i_2 - i_1$ gemessen. Nun wurde der Druck in der Ionisationskammer A_2 (welche die größere Menge von UX_1 enthielt), solange herabgesetzt, bis diese Differenz $i_2 - i_1$ gleich Null war. Sei N_1 die Anzahl von UX_1 Atome in A_1 , N_2 die Anzahl von UX_1 Atome in A_2 . Dann ist offenbar der Ionisationseffekt in der Kammer A_1 : $i_1 = kN_1P$, der Ionisationseffekt in der Kammer A_2 : $i_2 = kN_2p$, wo P den Druck in Kammer A_1 , also den barometrischen Druck, p den Druck in A_2 und k eine Konstante darstellt. Für die Nullbedingung gilt $i_1 = i_2$, also $kN_1P = kN_2p$ oder

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{p}{P},$$

also das Verhältnis der Gasdrucke in den beiden Kammern, für welche $i_1 = i_2$ gilt, ist direkt proportional dem Verhältnis der vorhandenen Atome von UX_1 in den beiden Kammern. Bei dem Versuch wurde nicht p , sondern der Druckunterschied von $P - p = \Delta p$ beobachtet und aus dem abgelesenen Barometerstand P und dem ermittelten Δp der Druck p errechnet. Der Druckunterschied Δp wurde mit Hilfe eines Kathetometers (nicht gezeichnet in der Figur) gemessen. Bei der Durchführung einer Messung wurde auf folgende Weise verfahren: es wurde bei einer Anzahl von Druckunterschieden $\Delta p_1, \Delta p_2, \Delta p_3 \dots \Delta p_n$, wo $\Delta p_1 < \Delta p_2 < \Delta p_3 \dots < \Delta p_n$, der Ionisationsunterschied $i_2 - i_1$ gemessen und die entsprechenden Stromwerte $I_1, I_2, I_3 \dots I_n$ in beliebigen Einheiten, etwa Skalenteile pro Sekunde ausgedrückt. Bei diesen Drucken erfolgte die Bewegung des Elektrometerfadens immer nach einer Seite von der Nullpunkt-lage und es galt $I_1 > I_2 > I_3 \dots > I_n$. Wenn die Druckverminderung fortgesetzt wurde, erfolgte bei einem gewissen Wert von Δp gleich

Δp_{n+1} eine Umkehrung in der Bewegungsrichtung des Fadens, wobei man den Stromwert I_{n+1} ablesen konnte und jetzt wurde die Messung für Druckunterschiede $\Delta p_{n+2}, \Delta p_{n+3}, \dots \Delta p_{n+m}$ fortgesetzt, wobei $\Delta p_{n+1} < \Delta p_{n+2} < \Delta p_{n+3} \dots < \Delta p_{n+m}$ war. Dabei wurden Stromwerte abgelesen, welche in der Beziehung $I_{n+1} < I_{n+2} < I_{n+3} \dots < I_{n+m}$ standen. Um den Druck in der Kammer A_2 allmählich verändern zu können, wurde zwischen A_2 und Luftpumpe ein großer Rezipient R von 75 Liter Inhalt eingeschaltet; daneben konnte durch den Hahn H mit Kapillarbohrung die Außenluft in A_2 über R langsam eingelassen werden.

Der Wert von Δp_0 , welcher dem Stromwert $I_0 = i_2 - i_1 = 0$ entspricht, wurde graphisch ermittelt, wie aus der Fig. 5 ersichtlich ist. Als Abszissen wurden die Druckwerte $\Delta p_1, \Delta p_2, \dots \Delta p_n, \dots \Delta p_{n+m}$, als Ordinaten die Stromwerte $I_1, I_2, \dots I_n, \dots I_{n+m}$ eingetragen, wobei die Werte I_1 bis I_n als positiv, die Werte I_{n+1} bis I_{n+m} als negativ bezeichnet wurden. Der Schnittpunkt der die so ermittelten Punkte verbindenden Linie mit der Abszissenachse gibt den Wert von Δp_0 mit $I_0 = 0$ an. Aus diesem Wert und dem zugehörigen Wert P des Barometerdrucks wurde dann p_0 errechnet. Diese Methode, welche auf Interpolation beruht, ist sehr genau und die größten Fehler scheinen nur durch die Unsicherheit in der Quecksilberablesung bedingt zu sein; es müssen jedoch folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. Die spontane Ionisation in der ganzen Messungsanordnung muß klein sein im Vergleich mit dem gemessenen Ionisationsunterschied $i_2 - i_1$ und darf keine beträchtlichen Schwankungen aufweisen.

2. Der Druckunterschied Δp muß während der Strommessung unverändert bleiben.

3. Die Empfindlichkeit des Elektrometers muß innerhalb einer Messungsreihe konstant bleiben.

Alle drei Bedingungen wurden erfüllt: 1. Die β -Strahlung des benutzten UX_1 -Präparates war so intensiv, daß der Normalverlust der ganzen Apparatur weniger als 1% der Differenz $i_2 - i_1$ betrug und nur Schwankungen von ± 10 Proz. vom Mittelwerte aufwies¹⁾. 2. Das evakuierte System wurde luftdicht abgeschlossen und die Druckzunahme war nur 0,6 mm pro Stunde, sie war also innerhalb der Messungsdauer eines Wertes von p und I , die nur 2 bis 3 Minuten betrug, ganz vernachlässigbar. 3. Die Empfindlichkeit des Elektrometers erwies sich bei einer

1) Jeder Einfluß des Normalverlustes der Apparatur macht sich dadurch bemerkbar, daß man verschiedene Werte von p_0 bekommt, wenn man das Zeichen der Ladung der beiden Ionisationskammern umkehrt.

Messungsserie von 30 bis 40 Minuten Dauer als vollkommen konstant und wurde immer am Anfang und am Ende der Beobachtungsserie kontrolliert. Die beiden Präparate wurden während einer Woche jeden Tag gemessen und der Druckwert p_0 innerhalb der Fehlergrenzen ganz unverändert gefunden, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist und wie man erwarten muß, falls die beiden Präparate mit derselben Geschwindigkeit zerfallen.

Um direkt vergleichbare Werte von Δp_0 zu bekommen, wurde in jedem Falle P gleich 760 mm Hg gesetzt und der Wert von Δp_0 eventuell p_0 im Verhältnis zu diesem Druck umgerechnet.

Δp_0	p_0	Δp_0	p_0	
287,4	472,6	287,0	473,0	
287,6	472,4	286,9	473,1	
286,4	473,6	287,3	472,7	
287,1	472,9	287,9	472,1	
286,5	473,5	288,1	471,9	
286,9	473,1	287,8	472,2	
Mittelwert in mm Hg	287,0	473,0	287,5	472,5

Wie man sieht, weichen die Grenzwerte von Δp_0 vom Mittelwert um ca. $\pm 0,2$ Proz. des Mittelwertes ab, womit die Genauigkeit der Methode gegeben ist, doch sei betont, daß mit der genaueren Ablesung der Lage des Quecksilberniveaus noch größere Präzision zu erzielen wäre. Bei der vorliegenden Anordnung konnte man eine Ablesegenauigkeit von nur $\pm 0,3$ mm bekommen.

Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, daß erstens dieselbe Lage der beiden Präparate durch die hohlen Elektroden gesichert ist und zweitens, daß man den Wert von p_0 mit großer Genauigkeit auch bei relativ unempfindlichem Elektrometer bestimmen kann und ferner, daß dessen Bestimmung von der Lufttemperatur, der Kapazität der Anordnung und der Elektrometerempfindlichkeit völlig unabhängig ist, soweit nur diese beiden Größen innerhalb einer Messungsserie, welche 30 bis 40 Minuten dauert, unverändert bleiben¹⁾. Weiter kann man für die Bestimmung der Indikationslinie (Fig. 5) eine beliebige Zahl von Punkten experimentell ermitteln.

In der ersten Kolonne der vorigen Tabelle sind Werte von Δp_0 und in der zweiten Kolonne die zugehörigen Werte von p_0 enthalten, welche vor der Exposition des intensiveren Präparates

1) Wird bei einer neuen Messungsserie mit veränderter Kapazität und Elektrometerempfindlichkeit gearbeitet, so bewirkt dies nur eine Änderung der Neigung der Experimentalinie zur Abszissenachse, die Lage des Schnittpunktes bleibt aber unverändert.

von UX_1 , in dem Annaschacht, in der Tiefe von 1350 m erhalten wurden. Die Exposition dauerte 24 Tage, und Werte von Δp_0 bzw. p_0 , welche dann während einer Woche Messung ermittelt wurden, liegen in der dritten und vierten Kolonne vor. Wie man sieht, ist der Mittelwert der ersten Kolonne $p_0 = 473,0$ mm Hg, der Mittelwert der zweiten Kolonne $p_0 = 472,5$ mm Hg, also innerhalb der Fehlergrenzen genau derselbe. Kein

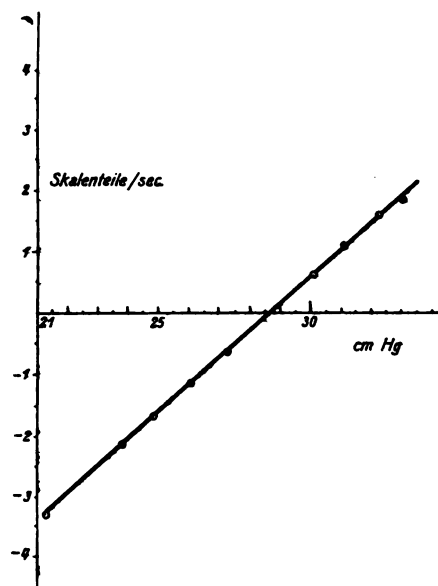


Fig. 5.

Einfluß der Exposition des UX_1 -Präparates konnte also festgestellt werden. Es sei hier noch bemerkt, welche Änderung der Zerfallsgeschwindigkeit mit dieser Methode hätte festgestellt werden können.

Wie man aus der vierten Kolonne der Tabelle ersieht, beträgt die größte Differenz der dort enthaltenen Werte 1,2 mm Hg, also $2,5\%$ des Mittelwertes. Eine doppelt so große Differenz, also 2,4 mm Hg bzw. 5% des Mittelwertes, wenn durch die Veränderung der Zerfallsgeschwindigkeit verursacht, wäre also sicher noch zu ermitteln. Setzen wir für die Zahl der UX_1 -Atome nach der Exposition N'_2 und für die Zahl der Atome des nicht exponierten Präparates N'_1 , dann gilt offenbar $N'_1 = N_1 e^{-\lambda t}$, $N'_2 e = N_2 e^{-\lambda' t}$; wenn wir den veränderten, nach der Exposition gefundenen Druck durch p' bezeichnen und für $\frac{N'_1}{N'_2}$ das Druckverhältnis $\frac{p'}{p}$ einsetzen, dann bekommen wir

$$\frac{e^{-\lambda t}}{e^{-\lambda' t}} = \frac{p'}{p}$$

und davon die Veränderung der Zufallskonstante

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{\log p' - \log p}{t \log e}; \text{ setzen wir jetzt}$$

$\frac{p'}{p} = 1,005$ und t gleich 24 Tage, dann ist $\Delta\lambda$ gleich $2,082 \cdot 10^{-4} d^{-1}$, d. i. also 0,7 Proz. des Wertes der Zerfallskonstante λ von UX_1 , falls diese gleich $2,90 \cdot 10^{-2} d^{-1}$ gesetzt wird.

Zum Schluß dieser Arbeit sei noch der Bergbaudirektion von Příbram für die bereitwilligste Exposition der Präparate und Herrn Dr. V. Matula, Chemiker des Staatl. radiolog. Institut, Prag, für die sorgfältige Vorbereitung der Poloniums- und UX_1 -Präparate unser aufrichtiger Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung. 1. Die Versuche von St. Maracineanu mit der Sonnenbestrahlung von UO_3 und U_3O_8 , von Pb , Cu und Zn wurden wiederholt; aber weder ein Einfluß der Insolation auf die Aktivität der Uranoxyde noch auch eine Aktivierung von exponierten Metallen konnte gefunden werden.

2. Drei Poloniumpräparate wurden exponiert und zwar: eins in der Tiefe von 1350 m (813 m unter dem Meeresniveau) im Annaschacht der Bleigrube von Příbram, eins 200 m und eins 1332 m über dem Seespiegel. Keine Änderung der Zerfallskonstante konnte festgestellt werden, obwohl dies im Sinne der Theorie von Bogojavlensky in Hinsicht auf die verschiedenen geologischen Formationen der drei Orte zu erwarten wäre.

3. Ein neuer Versuch mit dem β -strahlenden UX_1 wurde unternommen, wo auf Grund einer theoretischen Erwägung ein größerer Einfluß der kosmischen Strahlung als bei α -strahlendem Polonium zu erwarten wäre. Zu diesem Versuch wurde eine neue auf den Druckunterschieden in den Ionisationskammern beruhende Nullpunktsmethode erdacht, welche eine Messung mit der Präzision von $\pm 0,2$ Proz. ermöglichte.

Durch diese Methode und bei den vorliegenden Bedingungen hätte mit Sicherheit noch eine Änderung um 0,7 Proz. der Zufallskonstante λ des UX_1 festgestellt werden können. Auch dieser Versuch verlief ganz negativ.

Prag, Staatlich radiologisches Institut, Dezember 1929.

(Eingegangen 11. Dezember 1929.)

Anomale Dispersion polarer Lösungen.

Von R. Goldammer und H. Sack.

Die Annahme, daß die Orientierung fester mit dem Molekül verknüpfter elektrischer Dipole in einem äußeren Felde einen Beitrag zur elektrischen Polarisation eines Mediums ergibt, bedingt die Existenz einer Dispersionserscheinung, deren Frequenzgebiet wesentlich verschieden sein kann von dem optischer Dispersionen. In der Tat konnte Debye¹⁾ zeigen, daß eine Relaxationszeit, die für die Einstellung der Dipole im Felde und damit für die Lage des Dispersionsgebietes maßgebend ist, durch folgende Formel dargestellt werden kann:

$$\tau = \frac{\zeta}{2kT}.$$

Hierin bedeuten: k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, ζ die Reibungskraft, die ein Molekül bei Drehung erfährt. Die Bedeutung dieser Relaxationszeit ist die, daß bei einer Frequenz des äußeren Feldes, die wesentlich größer ist als die der Relaxationszeit entsprechende, die Dipole dem äußeren Felde nicht mehr zu folgen vermögen und daher ihr Anteil zur Polarisation fortfällt. Erhöht man also die Meßfrequenz von einer niedrigen über die der Relaxationszeit hinaus, so fällt die Dielektrizitätskonstante von ihrem gewöhnlichen, „statischen“, Werte auf ihren „optischen“, d. h. den ohne Dipolbeitrag. Unter den gleichen Voraussetzungen über das „innere Feld“ usw., wie sie in der bekannten Debyeschen Dipoltheorie benutzt werden, kann man eine genaue Formel für diesen Abfall aufstellen. Nähert man noch im speziellen die Reibungskraft ζ durch die Stokessche Reibung einer Kugel vom Radius a in einem Medium der Zähigkeit η an, so daß nun

$$\tau = \frac{8\pi\eta a^3}{2kT},$$

so sollte es möglich sein, aus dieser Dispersionserscheinung die Molekülradien zu berechnen. Eine Übersichtsrechnung zeigt, daß für Flüssigkeiten der gewöhnlichen Zähigkeit dies Dispersionsgebiet bei Wellen zwischen einigen $m\mu$ und einigen m gefunden werden sollte. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß für die Drehung der Moleküle der gleiche Reibungskoeffizient maßgebend ist wie für eine makroskopische Kugel.

Bereits Drude²⁾ hat mit seiner Kurzwellenmethode eine solche Dispersion festgestellt. In neuerer Zeit sind sehr ausgedehnte Messungen von Mizushima³⁾ veröffentlicht worden. Er

1) P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, 1929.

2) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem., **23**, 267, 1897.

3) S. Mizushima, Sc. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo. **9**, 209, 1928.

variiert sowohl die Frequenz wie auch die Zähigkeit (durch Verändern der Temperatur) und findet recht gute Übereinstimmung der aus seinen Kurven unter Zugrundelegung der Debyeschen Formeln berechneten Molekülradien mit den aus anderen Messungen bekannten. Dies ist um so verwunderlicher, als er nur mit reinen Dipolflüssigkeiten (Alkohole) arbeitet, für die bekanntlich die Voraussetzungen für die exakte Anwendung der Formeln nicht zutreffen. Aus diesem Grunde wäre die Untersuchung von polaren Lösungen, wie sie zur Bestimmung von Dipolmomenten sehr häufig Verwendung finden und sich dort gut bewährt haben, sehr erwünscht. Ein erster Versuch in dieser Richtung ist von Heim¹⁾ ausgeführt worden (Alkohol in Paraffinöl). Die Zähigkeit seiner Lösungen ist aber so gering, daß er mit den ihm zur Verfügung stehenden elektrischen Schwingungen einer Wellenlänge von ca. 20 bis 200 cm nur den Beginn einer Dispersion feststellen konnte. Neuerdings haben dagegen Kitchin und Müller²⁾ den ganzen Dispersionsverlauf bei solchen Lösungen aufgenommen; sie verwenden aber technische Substanzen, die infolge ihrer chemischen Undefiniertheit einer theoretischen Behandlung Schwierigkeiten entgegenbringen dürften.

Aus diesen Gründen schien es von Interesse, neue Versuche auf diesem Gebiete anzustellen, und über die ersten Resultate möge hier berichtet werden, obwohl es sich vorläufig nur um qualitative und noch nicht um quantitative Übereinstimmungen mit der Theorie handelt. Das Ziel der Untersuchung lag hauptsächlich in der Beantwortung von drei Fragen: 1. Kann der Dispersionsverlauf unter richtigen Verhältnissen durch die Debyeschen Formeln wiedergegeben werden? 2. Wie weit ist es möglich, für die Drehung der Moleküle die makroskopisch gemessene Zähigkeit einzusetzen? 3. Können solche Dispersionsmessungen nicht Werte für die „optische“ Polarisierung liefern, deren Kenntnis gerade für Dipolbestimmungen von Bedeutung ist?

Wir beschränkten uns vorläufig auf Messungen der DK bei drei Wellenlängen: 52,8, 77,5, 139,0 cm unter Variierung der Temperatur (Zähigkeit). Man überlegt sich leicht, daß diese Kurven einen ähnlichen Verlauf haben müssen wie Dispersionskurven bei konstanter Temperatur und Variation der Frequenz. Gleichzeitig wurde die Zähigkeit mittels Ausflußgeschwindigkeit aus einer Kapillare gemessen. Die DK -Messungen geschahen mittels der zweiten Drudeschen Methode. Fig. 1

gibt das Schaltschema. Die elektrischen Schwingungen werden nach Barkhausen-Kurz in einem Schwingungskreis I erzeugt (Philips-Z-Röhre). Ein abgestimmter Kreis (es handelt sich immer um Doppeldrahtsysteme) II dient als Kopplung; System III schließlich ist das Meßsystem: a ist ein fester, b ein meßbar verschiebbarer Kurzschlußkondensator, c ist ein sehr kleiner Substanzkondensator mit Pt -Elektroden, auf den Drähten festgelötet. Die Resonanzstellen, eingestellt

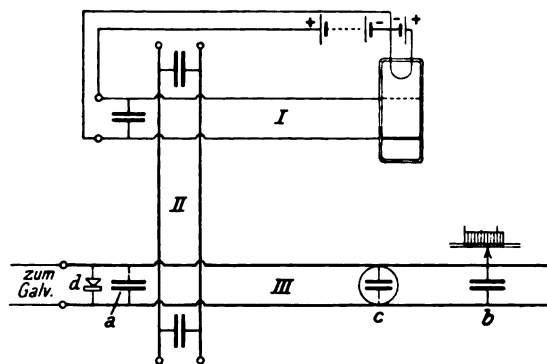


Fig. 1.

durch Verschieben der Brücke b , werden mittels Detektor d und Spiegelgalvanometer angezeigt. Bedienung und Ablesung erfolgte aus der Ferne, um Einflüsse des Beobachters zu vermeiden. Die Kühlung der Substanz geschah durch Anblasen des Kondensators mit sehr gut getrockneter und gekühlter bzw. gewärmter Luft. Auf diese Art konnten Temperaturen zwischen -3 und $+50^\circ\text{C}$ erreicht werden. Für noch tiefere Temperaturen wurde ein Kondensator mit Kühlmantel,

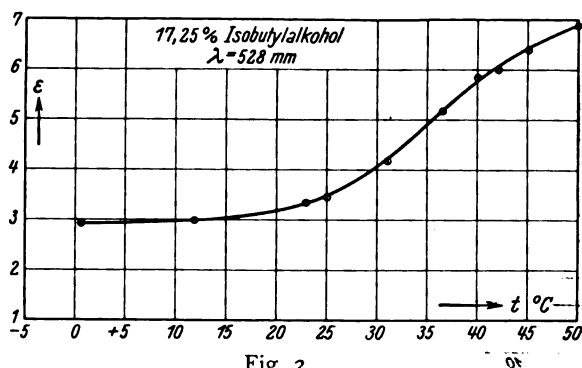


Fig. 2.

durch den gekühlten Hexan lief, hergestellt. Für die vorliegenden Messungen wurde nur das erste Verfahren angewandt. Vor jeder Messung wurde eine Eichkurve des Kondensators aufgenommen, d. h. er wurde mit verschiedenen Substanzen bekannter DK gefüllt und die entsprechende Stellung der Brücke b aufgezeichnet. Die DK der zu messenden Substanz wurde dann interpoliert. Die Genauigkeit der DK -Messung ist

1) W. Heim, Zeitschr. f. Hochfr. 30, H. 5/6, 1927; dort weitere Literaturangaben.

2) D. W. Kitchin und H. Müller, Phys. Rev. 32, 979, 1928.

etwa 1,5 Promille. Fig. 2 gibt eine Messreihe wieder, die auf drei Tage verteilt war; man erkennt, daß die Streuung der Punkte vollkommen innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Es wurden verschiedene Lösungen hergestellt und aus der gemessenen DK nach den Debye'schen Mischungsformeln eine DK des gelösten Stoffes berechnet. Als Beispiel diene die folgende kleine Tabelle, in deren 2. Spalte die gemessene DK der Mischung, in der 3. die daraus berechnete DK der gelösten Stoffe angegeben sind.

$\lambda = 139,0 \text{ cm.}$
Paraffinöl-Isobutylalkohol, 13,2 Proz.

$t^\circ \text{C}$	ϵ_{12}	ϵ_2
- 3	2,415	4,07
+ 14	2,510	5,96
+ 25	2,575	8,68
+ 32	2,615	11,27
+ 37	2,600	11,25

In allen Figuren sind diese direkt aufgetragen, da sie uns das anschaulichste Bild vom Verlauf der Dispersion geben. Das Messen von mehreren Konzentrationen sollte uns darüber Aufschluß geben, wie weit noch ein Einfluß der Assoziation zu verspüren ist, resp. uns die Möglichkeit geben, auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren.

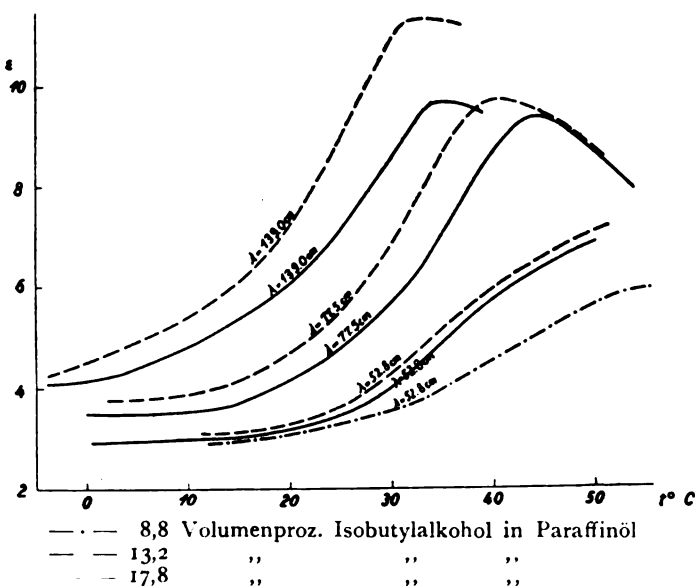


Fig. 3.

Zuerst wurde reines Paraffinöl und Benzol untersucht. Beide zeigen im ganzen Temperaturbereich einen normalen Verlauf, wie das auch für dipollose Substanzen zu erwarten ist. Einige Messungen von Lösungen von Bromnaphthalin in

Vaselin ergaben einen Dispersionsverlauf, wie er später in Fig. 3 für Alkohole gefunden wurde. Dagegen zeigte sich hier, daß die makroskopisch gemessene Zähigkeit etwa 1000mal größer ist, als es einem vernünftigen Radius und der gemessenen Dispersion entsprechen würde. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich: das Vaseline ist bei Eintritt der Dispersion bereits trübe, also

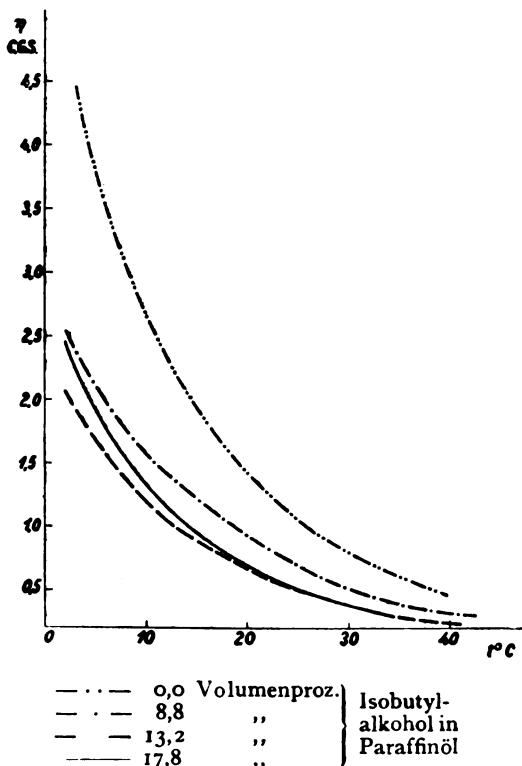


Fig. 4.

mindestens kolloidal; unter diesen Umständen ist es erklärlich, daß die Moleküle zwischen den größeren Vaselineklumpen noch genug Platz finden zum Drehen, während die makroskopische Zähigkeit bereits sehr hoch ist.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei Isobutylalkohol-Paraffinölgemischen. Die Resultate der DK -Messungen sind in Fig. 3, die der zugehörigen Zähigkeitsmessungen in Fig. 4 wiedergegeben. Der Dispersionsverlauf ist hier sehr klar ausgebildet. Auch sind die aus den gemessenen Zähigkeiten berechneten Molekülradien von vernünftiger Größenordnung. Bei höheren Temperaturen, wo die Dipole noch dem Felde voll zu folgen vermögen, steigt die DK mit sinkender Temperatur an, wie das der Dichteänderung und der leichteren Orientierung der Dipole entspricht. Wird jedoch die Zähigkeit so groß, daß die Drehung der Dipole zu langsam geht, so fällt die DK stark ab. Der Beginn dieses Ab-

fallens hängt von der Wellenlänge ab. Je höher die Frequenz, desto früher, d. h. bei um so kleineren Zähigkeiten, muß dieser Abfall eintreten, was die Messungen auch richtig wiedergeben. Im weiteren zeigen die Messungen, wie stark diese ganze Dispersionserscheinung mit der Zähigkeit der Lösung verknüpft ist, wie das ja auch in den zu Anfang gegebenen Formeln zutage tritt. Als Beispiel sei die Messung bei 52,8 cm erwähnt: die Kurve für die größte Konzentration liegt zwischen der mittleren und der kleinsten; dasselbe finden wir bei den Zähigkeitskurven wieder. Auch die übrigen *DK*-Kurven gehen den Zähigkeitskurven parallel.

Die gleichen Lösungen in Benzol ergeben im gleichen Temperaturintervall keine Abweichungen vom normalen Verlauf, was mit unseren Anschauungen in Einklang steht, da die Zähigkeit dieser Lösungen etwa 100mal kleiner ist, das Dispersionsgebiet also erst bei viel kürzeren Wellen oder bei bedeutend tieferen Temperaturen auftreten muß. Gleichzeitige Messungen der Paraffinöllösungen bei sehr langen Wellen (150 m) ergaben etwas größere Werte der *DK* als sie aus den Messungen bei kurzen Wellen oberhalb des Dispersionsgebietes folgen. Das ist wohl auf einen Assoziationseinfluß zurückzuführen. Die Assoziation des Isobutylalkohols ist sehr kompliziert¹⁾, und es ist wohl möglich, daß sich mehrere Moleküle noch bei den verwendeten Konzentrationen zu Gruppen zusammenschließen, deren Relaxationszeit stark von ihrer Größe abhängen wird. Die gemessenen Kurven würden dann eine Überlagerung der verschiedenen Dispersionskurven der assoziierten Gruppen darstellen, woraus sich die Abweichungen von der statischen *DK* erklären würden. Aus diesem Grunde werden für die weiteren Versuche, die das quantitative Verhalten zum Ziele haben, günstigere Substanzen gewählt werden müssen.

Gleichzeitig mit dieser anomalen Dispersion sollte auch eine Absorption auftreten. Sie wurde bei unseren Messungen auch beobachtet; die genaueren Angaben sollen später gegeben werden.

Zum Schlusse möchten wir noch Herrn Prof. Debye herzlichst für das rege Interesse danken, das er unserer Arbeit entgegen gebracht hat.

1) L. Lange, Zeitschr. f. Phys. **33**, 169, 1925.

Physikalisches Institut der Universität Leipzig,
Dezember 1929.

Über die Dipolmomente einiger organischer Moleküle.

Von K. L. Wolf.

Im Rahmen größerer Untersuchungsreihen wurden gemeinsam mit den Herren G. Briegleb, H. L. Donle, G. Volkert und E. Wolf die Dipolmomente einiger organischer Moleküle bestimmt. Die Messungen wurden mit der bereits früher¹⁾ beschriebenen Apparatur und in der früher beschriebenen Art durchgeführt. Da viele der in Frage stehenden Substanzen in Benzol nur sehr schwer löslich sind, mußte die Genauigkeit der Messungen so weit verbessert werden, daß auch bei Molenbrüchen von der Größe 0,001 gemessene Differenzen ϵ -Lösung — ϵ -Benzol noch hinreichend exakt waren, was eine Genauigkeit der relativen ϵ -Messung von mehr als ein Promille erforderte. Diese wurde erreicht durch eine Erhöhung der Kapazität des Flüssigkeitskondensators, der aber im übrigen fast ungeändert die frühere Gestalt behielt²⁾.

Die Messungen wurden mit einer Wellenlänge von etwa 800 m bei einer Temperatur von 22° ausgeführt. Die ebenfalls gemessenen Molrefraktionen der Lösungen wurden in der früher angegebenen Art bei der Berechnung der Momente verwandt. Dazu sind hier noch einige Worte über das Ultrarotglied der Molekularpolarisation zu sagen: Es ist meist üblich, dieses Glied zu vernachlässigen. Die so bestimmten Momente sind dann etwas zu groß. Andererseits hatten wir bereits früher bei der Berechnung des Dipolanteils der Molekularpolarisation der Ketone das Ultrarotglied auf Grund einer Abschätzung gleich 15% der Molekularrefraktion gesetzt. Daß diese Abschätzung im wesentlichen richtig ist und daß eine mit ihrer Hilfe durchgeführte Momentberechnung eine größere Genauigkeit verbürgt als die vollständige Vernachlässigung des Ultrarotglieds, zeigt eine Reihe neuerer Messungen³⁾.

1) K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chem. (B.), **2**, 39, 1928; **3**, 128, 1929.

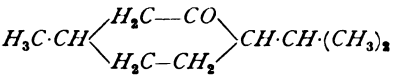
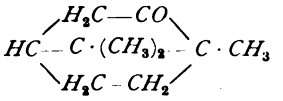
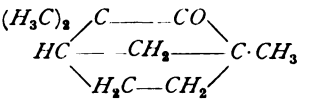
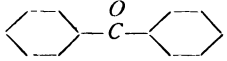
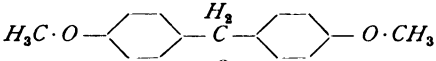
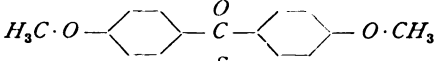
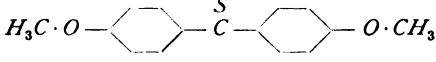
2) Der Kolben *B* der Fig. 4 (l. c. S. 55) wurde unterteilt, die Führung des Metallrings *D* noch mehr präzisiert. Das Einfüllen kann unmittelbar im Anschluß an die Leermessung durch den in seiner Längsrichtung hohlen Zuführungsstab durch *B* hindurch geschehen. Die zur Füllung des Kondensators erforderliche Flüssigkeitsmenge konnte von 50 auf 30 cm³ erniedrigt werden.

3) Nach Messungen von R. Sängner, Leipziger Vorträge 1929, beträgt das Ultrarotglied

bei	Proz. der Molrefraktion
Dimethyläther	17
Diäthyläther	15
Methylchlorid	24
Äthylchlorid	16

Bei Dipropyläther ergäbe sich ein Wert von 40 Proz. Aber dieser Wert ist nach den Angaben von Sängner sehr unsicher. Auf jeden Fall ist 15 Proz. für das Ultrarotglied meist nicht zu hoch gegriffen.

Tabelle¹⁾.

Name	Formel	P'_{01}	R_1	$\mu \cdot 10^{18}$	$\mu \cdot 10^{18}$
Ketone:					
Menthon		168 ± 4	46	2,82 ± 0,03	(2,88)
Kampfer		181 ± 3	45	2,94 ± 0,03	(2,99)
Fenchon		176 ± 3	44	2,90 ± 0,03	(2,95)
Acetylaceton ²⁾	$H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	165 ± 5	27	2,78 ± 0,08	(2,85)
Fettsäuren:					
Ameisensäure	$HCO \cdot OH$	29,6 ± 1	8,5	1,19 ± 0,02	(1,21)
Essigsäure	$H_3C \cdot CO \cdot OH$	11,5 ± 0,5	12,8	0,74 ± 0,02	(0,80)
Propionsäure	$H_3C_2 \cdot CO \cdot OH$	8,4 ± 0,3	16,0	0,63 ± 0,01	(0,72)
Buttersäure	$H_3C_3 \cdot COOH$	9,65 ± 0,2	21,9	0,68 ± 0,02	(0,78)
Iso-Valeriansäure	$H_3C_4 \cdot COOH$	8,2 ± 0,3	26,2	0,63 ± 0,01	(0,76)
Diazoessigester	$N_2HC \cdot COOC_2H_5$	90	28	2,03 ± 0,02	(2,07)
Diphenylmethanderivate:					
Benzophenon		182,5 ± 3	57 ³⁾	2,95 ± 0,03	(3,02)
Dianisylmethan		54,3 ± 5	66	1,61 ± 0,07	(1,75)
Dianisylketon		318 ± 2	69	3,90 ± 0,02	(3,84)
Dianisylthioketon		410 ± 10	74	4,44 ± 0,05	(4,84)

1) Die Substanzen waren alle optisch rein.

2) Messung bei 16°.

3) Für die unendlich verdünnte Lösung ergibt sich der Wert 62. Es besteht eine starke Abhängigkeit von R_1 von der Konzentration, die durch das hier verwandte Rechenverfahren mit berücksichtigt ist. Näheres hierzu siehe in der demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chem. (B) erscheinenden Abhandlung der Herren Donle und Volkert.

Wir haben infolgedessen das Ultrarotglied wiederum gleich 15% der Molrefraktion gesetzt. Um aber einen Vergleich mit den nach der mehr gebräuchlichen Methode des vernachlässigten Ultrarotglieds bestimmten Momenten zu erhalten, haben wir auch die nach dieser Art der Berechnung gewonnenen Momentwerte (in Klammern) angegeben.

Für die von uns gemessenen Substanzen sind nun in der obigen Tabelle angegeben: Der Orientierungsanteil der Molekularpolarisation des gelösten Stoffes in der unendlich verdünnten Lösung (P'_{01}), seine Molrefraktion (R_1) und die daraus gewonnenen Werte der Dipolmomente.

Bezüglich der Bedeutung der in der Tabelle angegebenen Werte sei hier auf folgende Punkte hingewiesen:

Bei den beiden Ketonen Kampfer und Fenchon ergeben sich für das Dipolmoment Werte, die den bei den übrigen aliphatischen Ketonen (innerhalb eines Intervalls von $\pm 0,08 \cdot 10^{-18}$) konstanten Wert $2,75 \cdot 10^{-18}$ bestimmt überschreiten. Diese beiden Ketone sind aber von den gesättigten Ketonen, deren Moment bekannt ist, die einzigen, denen nach der Strukturchemie eine positive Ringspannung zukommt. Diese Ringspannung scheint sich also wie in den Verbrennungswärmen in den Momenten zu äußern und zwar in dem Sinn einer Erhöhung des Moments¹⁾.

1) Bei den im sichtbaren Spektrum gefärbten Substanzen wurde nach dem einfachen Schema $P_1 = \frac{P_{12} - c_2 P_2}{c_1}$ gerechnet und von dem so gewonnenen P_1 der Anteil der Elektronenverschiebungs-

Bei den Fettsäuren bedingt die Unsicherheit im Ultrarotglied eine relativ große Ungenauigkeit in den μ (kleine Molekularpolarisation!). Deshalb kann aus den Messungen eine Änderung des Momentes mit wachsender Länge der Kette mit Sicherheit nur in den ersten Gliedern der homologen Reihe erschlossen werden. Die Diphenylmethanderivate lassen erkennen, daß die CS-Gruppe ein größeres Moment bedingt als die CO-Gruppe. Man kommt, wie später genauer belegt werden soll, zu einem gegenüber dem Gruppenmoment der CO-Gruppe um etwa $0,6 \cdot 10^{-18}$ größeren Moment für die CS-Gruppe.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß das Benzophenon ein von den aliphatischen Ketonen verschiedenes Moment hat, was bedingt ist durch den Ersatz der Alkylreste durch Arylreste. Ein ähnliches Resultat schienen schon die Messungen von Estermann¹⁾ am Benzophenon zu ergeben, der das Moment von Benzophenon aus der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation in benzolischer Lösung zu $2,5 \cdot 10^{-18}$ bestimmt hatte. Doch war nach Estermanns Angaben dieser Wert nur auf etwa 10 Proz. genau. Demgegenüber dürfte der oben angegebene Wert, wenn man der Unsicherheit im Ultrarotglied dadurch Rechnung trägt, daß man es einmal gleich 5 und einmal gleich 25 Proz. der Molrefraktion setzt und die in der Tab. angegebenen Meßfehler mit berücksichtigt, auf $\pm 0,07$ genau sein²⁾. Das Benzophenon hat also ein etwas größeres Moment als die aliphatischen Ketone.

polarisation abgezogen, der sich für die Molrefraktion aus den Atomrefraktionen errechnen läßt. Eine Kontrolle zeigte, daß bei den in Frage kommenden Molekülen (Dianisylthioketon und Dianisylketon) dadurch nur unerhebliche Fehler entstehen, die in den angegebenen Fehlergrenzen mit eingeschlossen sind.

1) J. Estermann, Zeitschr. f. phys. Chem. (B), 1, 134, 1929.

2) Hassel und Naeshagen (Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 4, 223, 1929) finden unter Vernachlässigung des Ultrarotgliedes μ zu $3,13 \cdot 10^{-18}$. Aus den hier behandelten Messungen folgt auf gleicher Basis (Vernachlässigung des Ultrarotgliedes) ein Wert von $3,02 \cdot 10^{-18}$. Estermann hatte außer dem oben erwähnten Wert von $2,5 \cdot 10^{-18}$ unter Verwendung von P_{opt} noch den Wert $3,0 \cdot 10^{-18}$ angegeben. Unsere Messungen haben, wenn es sich um einen Vergleich mit den aliphatischen Ketonen handelt, noch den Vorteil des gleichen Autors und der gleichen Meßmethode. Bezüglich der Größe des Ultrarotgliedes sei noch folgendes erwähnt: Aus unseren Messungen ergibt sich für die gesamte Molekularpolarisation bei 22° ein Wert von 254 cm^3 . Der Anteil der Elektronenverschiebungspolarisation in der unendlich verdünnten Lösung wurde zu $62,2 \text{ cm}^3$ bestimmt. Elektronen- und Atomverschiebungspolarisation ergeben sich daraus, wenn man wieder die letztere zu 15 Proz. der ersteren annimmt, zu $71,5 \text{ cm}^3$. Dieser Wert ist fast identisch mit der Molekularpolarisation des festen Benzophenons (67 cm^3). Man kommt also auch bei einer Bestimmung der gesamten Verschiebungs-

Die ausführliche Diskussion aller Einzelheiten soll für die einzelnen Gruppen der Tabelle später im Zusammenhang mit anderen Messungen an den gleichen Substanzen durchgeführt werden.

Zum Schluß sei noch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung des größten Teils der Dielektrizitätskonstantenapparatur gedankt.

polarisation aus der Molekularpolarisation des festen Benzophenons zu dem gleichen Werte für das Moment. Demgegenüber erscheint der von Estermann für die gesamte Verschiebungspolarisation angegebene Wert von 100 cm^3 erheblich zu groß.

Karlsruhe, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Dezember 1929.

(Eingegangen 21. Dezember 1929.)

Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit und Streckgrenze des Steinsalzkrystalles von den Kristallisationsbedingungen.

(Nach Versuchen von F. Blank¹⁾).

Von Adolf Smekal.

Gemeinsam mit Herrn F. Quittner (Wien) wurde vor bald zwei Jahren festgestellt²⁾, daß das Ionenleitvermögen guter natürlicher Steinsalzkristalle von der Leitfähigkeit künstlich aus der Schmelze gezogener Kristalle überraschenderweise ganz erheblich übertroffen wird. Dieser Befund wurde seither auch von anderen Seiten bestätigt³⁾. Qualitativ ergab sich ferner, daß zwischen „Lösungs-“ und „Schmelzflukristallen“ — wie die beiden Typen der Kürze halber genannt worden waren — noch weitere Unterschiede vorhanden sind. Solche Unterschiede zeigten sich bei den Festigkeitseigenschaften, den Diffusionsvorgängen, der inneren lichtelektrischen Empfindlichkeit und den Färbungen der Kristalle usf., also bei allen jenen Kristalleigenschaften, die nach der Theorie der Realkristalle als „empfindliche“ oder „beeinflußbare“ Kristalleigenschaften erkannt worden waren⁴⁾. Es schien

1) Vortrag auf der Tagung des Gauvereins Thüringen—Sachsen—Schlesien in Breslau 11. I. 1930.

2) Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Bayern der Deutschen Physikalischen Gesellschaft zu München am 29. Juni 1928, vgl. Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 9, 37, 1928. Siehe ferner F. Quittner, Zeitschr. f. Phys. 56, 597, 1929.

3) J. Gingold, Zeitschr. f. Phys. 50, 633, 1928; A. D. Goldhammer, Zeitschr. f. Phys. 57, 173, 1929.

4) A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. 55, 289, 1929; Forsch. u. Fortschr. 5, 385, 1929.

wünschenswert, hierüber weitere quantitative Aufschlüsse zu gewinnen. Wir wählten dazu die Festigkeitseigenschaften, weil in neuerer Zeit eine ganze Anzahl vertrauenerweckender Bestimmungen der Zerreißfestigkeit natürlicher Steinsalzkristalle bekannt geworden ist, auf die wir uns bei dem Vergleich mit den Eigenschaften der Schmelzflukristalle stützen zu können hoffen. Die an natürlichen Kristallen verschiedener Herkunft angestellten Vor- und Vergleichsversuche zeigten jedoch, daß eine umfassende Neuuntersuchung der Festigkeitseigenschaften des natürlichen, in tiefer Temperaturlage entstandenen Steinsalzes notwendig war.

Auf den Erfahrungen der Vorgänger weiterbauend, wurden Apparatur und Methodik der Zerreißversuche von meinem Mitarbeiter F. Blank so weitgehend vervollkommen, daß es möglich wurde, Zerreifestigkeiten bis auf etwa 2 Proz. genau zu bestimmen, falls nur das Kristallmaterial die entsprechende Gleichmäßigkeit besaß. Die Einzelheiten werden in der bald erscheinenden Veröffentlichung von Herrn F. Blank enthalten sein. Die Schmelzflukristalle wurden von Blank nach einem modifizierten Kyropoulos-Verfahren hergestellt; durch Benutzung reinsten Ausgangsmaterials, Heizung der Schmelzöfen mit Akkumulatorenstrom usw. ergaben sich prächtige, optisch vollkommenste Kristall Exemplare, aus denen die Zerreistbchen durch Spalten gewonnen wurden. Natürliches, bergmännisch gebrochenes Steinsalz von optisch möglichster Vollkommenheit stand uns von Wieliczka, Bachmut, Staßfurt und Heilbronn zur Verfügung. Dank dem besonderen Entgegenkommen von Herrn Prof. H. Michel, Direktor der mineralogischen Abteilung des naturhistorischen Staatsmuseums in Wien, besaßen wir ferner einen prachtvollen großen, in einem natürlichen Hohlraum frei aufgewachsenen Kristall, der im folgenden kurz als „Museums-kristall“ bezeichnet werden soll. Dieser Kristall ist deswegen von besonderem Interesse, weil bei ihm eine mechanische Beanspruchung durch den Gebirgsdruck sicher ausgeschlossen war; er stellt zugleich das optisch vollkommenste natürliche Steinsalz dar, das in unsere Hände kam und ist durch eine sehr geringe innere lichtelektrische Empfindlichkeit ausgezeichnet.

Bei der genaueren Beobachtung der spiegelnd glänzenden Spaltungsebenen der Zerreistbchen fand Herr Blank, daß von einer bestimmten Belastungsschwelle aufwärts, jedes Kristall Exemplar mindestens eine Schar von Gleitebenen bildete, deren Entstehung an der zunehmenden Zahl der Translationsstreifen genau verfolgt werden konnte. Die damit festgestellte Tatsache, daß die Elastizitätsgrenze, oder genauer gesagt,

die „Streckgrenze“ des Steinsalzes bei Zimmertemperatur stets unterhalb der „Zerreißgrenze“ gelegen ist, scheint allen früheren Beobachtern entgangen zu sein. Namentlich die Angabe Joffs, daß die Streckgrenze bei Zimmertemperatur etwa doppelt so hoch wie die Zerreißfestigkeit liege und nur rntgenoptisch am bewässerten Steinsalzkristall bestimmt werden knne¹⁾, ist damit endgültig widerlegt und auf eine Verwechslung mit der „Fließgrenze“ zurückgeführt.

Die plastische Verformung durch Gleitebenenbildung bewirkt oberhalb der Streckgrenze S eine Verfestigung des Kristalls, so daß die an ihm bestimmte Zerreißfestigkeit Z zunächst nur als obere Grenze für die Zerreißfestigkeit des unverformten Kristalls angesehen werden darf. Versuche mit besonders hoher Belastungsgeschwindigkeit zeigten jedoch, daß — abgesehen vom Museumskristall — nur die Verfestigung gegen weiteres Gleiten („Schubverfestigung“) merklich sein dürfte; eine nennenswerte Reiverfestigung bleibt aus, so daß Z praktisch mit der Zerreißfestigkeit des unverformten Kristalls identisch ist.

Die nachstehende Tabelle zeigt nun die an den Kristallen verschiedener Herkunft bestimmten Werte von S und Z samt ihren mittleren Schwan-

Tabelle
Reißfestigkeit u. Elastizitätsgrenze v. Steinsalz.

Steinsalz Herkunft	Z g/mm ²	ΔZ %	S g/mm ²	ΔS %	Optische Beschaffenheit
Museum	240	2,4	190	1,8	vollkommen
Heilbronn	328	5,3	290	~ 5	grobe Mosaikstruktur
Schmelzfluß	342	4,8	270	~ 4	vollkommen
Wieliczka	472	3,8	—	—	klar
Staßfurt	481	2,3	420	~ 4	klar
Bachmut	576	4,2	510	~ 5	klar

kungsbereichen. Man sieht, daß die vollkommenste Kristallart, der „Museums-kristall“, die kleinsten Werte für Streckgrenze und Zerreißfestigkeit besitzt. Alle übrigen Kristalle natürlicher Entstehung sind ihm gegenüber in wechselndem Maße verfestigt — offenbar durch die Wirkung des Gebirgsdruckes. Auch der Schmelzflukristall besitzt merklich höhere Streckgrenze und Zerreißfestigkeit als der Museumskristall; da bei ihm ebenso wie beim Museumskristall jede vorangegangene plastische Verformung ausgeschlossen war, kann hier aber eine Verfestigungswirkung durch unbemerkt gebliebene Gleitebenenbildung nicht in Betracht kommen.

Die Verschiedenheit der Kohäsionsgrenzen bei den natürlichen Kristallen verschiedener Her-

1) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa und M. A. Lewitzky, Zeitschr. f. Phys. 22, 286, 1924.

kunft hat uns veranlaßt, die Beseitigung dieser Unterschiede durch Tempern zu versuchen¹⁾. Die Kristalle wurden im elektrischen Ofen bis zur gewünschten Temperatur erhitzt und der Heizstrom entweder zwei oder sechs Stunden nach Versuchsbeginn abgeschaltet; nach völliger Abkühlung wurden Streckgrenze und Zerreißfestigkeit wiederum bei Zimmertemperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in beiden Fällen ähnlich, bei sechsstndiger Temperdauer jedoch ausgesprochener. Wie Fig. 1 zeigt, nehmen die Zerreifestigkeiten aller Kristalle schon nach zwei-stndigem Tempern bis zu benachbarten Kleinstwerten ab, die nach Erhitzung auf etwa 600° C erreicht werden. Das Tempern bis zu dieser Höchsttemperatur beseitigt offenbar die in den Kristallen vorhandenen verschieden großen Verfestigungsgehalte und egalisiert die Kristallproben weitgehend. Es ist sehr befriedigend zu sehen, daß beim Museumskristall die geringsten Temperatureffekte auftreten; die aus ihm hergestellten Zerreistbchen sind, wenn auch nicht völlig, so doch nahezu verfestigungsfrei.

uerst überraschend und merkwürdig ist aber der ausnahmslos gefundene Wiederanstieg der Zerreifestigkeiten für Erhitzungstemperaturen über 600° C (Fig. 1). Der gleiche Verlauf gilt auch für die Streckgrenzen, wie Fig. 2 für

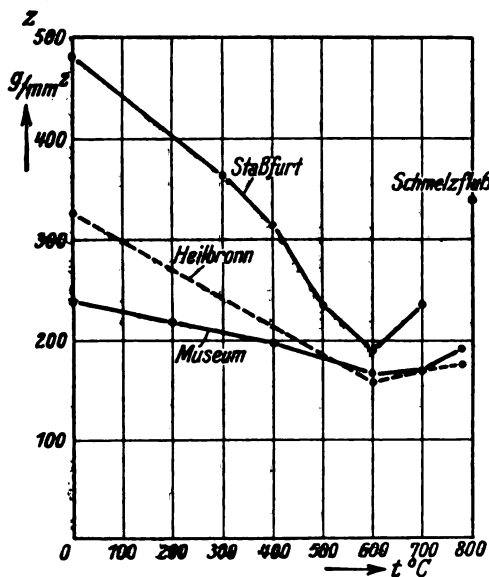


Fig. 1.

sechsstündige Temperdauern als Stichprobe am Beispiel des Heilbronner Salzes dartut. Auch bezüglich des Wiederanstieges verhalten sich alle Salze ähnlich. Die höchste geprüfte Er-

1) Einige Vorversuche hierzu konnten der Halenser Staatsexamensarbeit von H. Knobbe (1930) entnommen werden.

hitzungstemperatur ist 780° C, zwanzig Grade unterhalb der Schmelztemperatur des Steinsalzes. Ein noch höher getemperter natürlicher Kristall würde seiner Wrmevergangenheit nach einem Schmelzflukristall sehr ähnlich sein. Zeichnet man daraufhin versuchsweise Streckgrenze und Zerreißfestigkeit der Schmelzfluß-

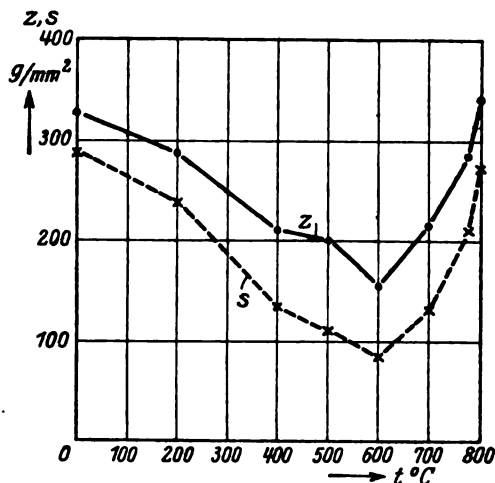


Fig. 2.

kristalle für eine Erhitzungstemperatur von 800° C in das Diagramm ein (Fig. 2), so findet sich in der Tat ein guter Anschluß an die Daten des natürlichen Kristalls. Besonders reine Kristalle anderer Herkunft (Museum, Bachmut) zeigen allerdings einen wesentlich geringeren Anstieg und keinen derartigen Anschluß an die Daten des Schmelzflukristalles. Immerhin scheint sich der letztere wenigstens angenähert wie ein maximal erhitzter natürlicher Kristall zu verhalten. Zumindest hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften dürfen demnach die Unterschiede zwischen Schmelzflukristallen und Tieftemperaturkristallen weniger auf die Verschiedenheiten der Kristallisationsbedingungen zurückzuführen sein, als auf die damit sekundär verknüpften Unterschiede in der Wrmevergangenheit.

Worauf ist nun die merkwürdige Zunahme der Festigkeitsgrenzen natürlicher Kristalle bei Erhitzung über 600° C und die relativ hohe Lage dieser Grenzen bei den Schmelzflukristallen zurückzuführen? Handelt es sich dabei um eine Art spontaner Verfestigung, die im Gegensatz zur plastischen Verformung räumlich ungeordneten Charakter besitzt, dann muß auch sie sich durch Tempern beeinflussen lassen. Temperung der Schmelzflukristalle bei 600° C lieferte in der Tat Streckgrenzen und Zerreifestigkeiten, die jenen der natürlichen, bei 600° C getemperten Kristalle näher liegen. Ähnliche Vorgänge zeigten natürliche Kristalle, die zuvor auf 780° C erhitzt worden waren, also dem Gebiete des

Wiederanstiegs der Kohäsionsgrenzen entnommen sind; nochmalige Temperung bei 600°C erniedrigte hier die Kohäsionsgrenzen genau zu jenen Tiefstwerten, die bereits durch alleiniges Tempern bei 600°C erzielt werden können.

Die geschilderten Tatsachen werden durch die Annahme verständlich, daß im kritischen Temperaturgebiet zwischen 800°C und 600°C (und wohl noch etwas darunter) stärkere innere Veränderungen des Kristallbaues vor sich gehen, welche „einfrieren“, sobald dieses Temperaturgebiet — wie bei den vorliegenden Versuchen — bei der Abkühlung ziemlich rasch unterschritten wird. Die Ermittlung der Kohäsionsgrenzen hat sich als ein überraschend empfindliches Hilfsmittel zur Registrierung derartiger Vorgänge erwiesen. Wieweit man die letzteren, insbesondere bei den Schmelzflußkristallen, durch extrem langsame Temperatursenkung vermeiden kann, werden erst weitere, im Gange befindliche Messungen lehren.

Das Auftreten beständiger Wärmespannungen ist mit einem ideal-regelmäßigen Gitterbau der Kristalle unvereinbar. Wegen der regulären Symmetrie des Steinsalzes dürften übrigens auch in einem chemisch absolut reinen Fehlkristall, wenn überhaupt, so nur sehr geringfügige Wärmespannungen möglich sein¹⁾. Die Ausbildung der Wärmespannungen muß daher überwiegend mit den wechselnden, geringen Verunreinigungsgehalten der verschiedenen Kristallsorten in Verbindung gebracht werden. Ein Einfluß dieser Art zeigt sich bereits im individuellen Verlauf des Wiederanstieges der Temperkurven oberhalb 600°C in Fig. 1 angedeutet und hat durch besondere Versuche am reinsten verfügbaren Material — dem Museumssalz — auch unabhängig Bestätigung gefunden.

Die willkürliche Einstellbarkeit bestimmter Kohäsionswerte am Einkristall durch geeignete Wärmebehandlung allein ist wohl einer der anschaulichsten Belege dafür, daß das ideale Kristallgitter zur Beschreibung sämtlicher Kristalleigenschaften nicht ausreichend sein kann.

Die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft hat die berichteten Untersuchungen durch Mittel und Leihgabe von Apparaten unterstützt, sowie Herrn Dr. F. Blank ihre Bearbeitung möglich gemacht, wofür der wärmste Dank ausgesprochen sei.

1) Infolge der Selbstdiffusion kämen bei Steinsalz hierfür höchstens etwa 10^{-10} thermisch abgetrennte Kristallbausteine in Betracht, ein Bruchteil, der von den Verunreinigungsatomen sicherlich erheblich übertroffen wird.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 15. Januar 1930.)

Der Werdegang des elektrischen Lichtbogens.

Von Ing. B. Duschnitz.

Inhaltsübersicht.

- I. Einleitung.
- II. Zusammenfassung der bisherigen Literaturangaben.
- III. Das Licht von Children und De la Rive.
- IV. Aragos Beschreibung des Davyschen Lichtbogens.
- V. Die magnetische Ablenkung des Lichtbogens durch Davy.
- VI. Der erste mittels der Voltasäule erzeugte Funke.
- VII. Der weitere Werdegang des elektrischen Lichtbogens.
- VIII. Davys gasgefüllte Glüh- und Bogenlampe.
- IX. Schlußfolgerung.

I. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, den Werdegang des elektrischen Lichtbogens darzustellen. Denn die Frage, wann und von wem der elektrische Lichtbogen entdeckt worden ist, ist ungeklärt geblieben. An diesbezüglichen Bestrebungen hat es zwar nicht gefehlt und W. B. v. Czudnochowski (15), der sich nach dieser Richtung ebenfalls bemühte, gab u. a. folgendes an: „... ebenso erkannte man auch bald, daß diese Lichterscheinungen besonders hell waren, wenn man die Drahtenden mit Kohlestückchen versah. Wann und von wem diese Entdeckung gemacht wurde, ist trotz vielfacher Bemühungen bisher nicht festzustellen gewesen... Versuche, den Zeitpunkt der Entdeckung des Bogenlichtes festzustellen, haben u. a. Sylv. P. Thompson (*Journ. of the Soc. of Arts.* Oct. 1895) und Frau H. Ayrton (*The electric Arc*, 1902) unternommen, wie aber aus der vorstehenden Zusammenstellung ersichtlich, ist ein befriedigendes Ergebnis kaum noch zu erhoffen...“

Wie die nachfolgende Zusammenfassung der bisherigen Literaturangaben lehrt, hat sich an diesem 1906 mitgeteilten negativen Ergebnis nichts geändert.

II. Zusammenfassung der bisherigen Literaturangaben.

Wie sehr die Angaben der verschiedenen Lehrbücher, Spezialwerke bzw. geschichtlichen Werke voneinander abweichen, ergibt sich u. a. aus den folgenden Literaturstellen:

Münch (1), Kleiber und Scheffler (2), Weiler (3), Bohnenstengel (4), Lummer (5), Herzog und Feldmann (6), Liebenthal (7), Zellner (8), Biscan (9), Bryk (10), Fürst (11), Graetz (12), Monasch (13), Simon (14), v. Czudnochowski (15), Feldhaus (16), Feldhaus (17), Hoppe (18), Hoppe (19).

Als Entdeckungsjahr sind dort genannt worden: 1821, 1820, 1813, 1812, 1810, 1808, 1806, 1804, 1802, 1801 bzw. 1800.

Als Entdecker des Lichtbogens werden u. a. angegeben: Davy, Ritter, De la Rive, Volta, Petroff, Robertson.

Manche Autoren machen ihre Angaben mit völliger Bestimmtheit, andere stellen sie als mehr oder weniger wahrscheinlich hin. Welche Quellen hierbei benutzt wurden, ist aus den Werken zu meist nicht ersichtlich.

Mehrere Autoren erwähnen eine aus 2000 Volta-Elementen bestehende Batterie, mit der Davy seine Lichtbogenversuche ausgeführt hat, doch lauten die diesbezüglichen Jahreszahlen verschieden. E. Liebenthal (7) stellt es als sicher hin, daß Davy diese Batterie bereits 1808 benutzt hat, W. Biscan (9) nennt die Zeit nach 1820, O. Bryk (10) 1812, A. Fürst (11) nennt hierfür die Jahreszahl 1813, B. Monasch (13) genau wie Liebenthal (7) 1808, ebenso Czudnochowski (15). E. Hoppe (18) nennt das Jahr 1821. Unsere Aufgabe wird es somit auch sein, genau festzustellen, wann diese Batterie vorhanden war.

F. M. Feldhaus und Edm. Hoppe stellten sich die Aufgabe, die Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik festzulegen. Feldhaus gibt an im Jahre 1904 (16), daß Robertson 1802 den ersten Bogenlichtversuch ausgeführt hat, indem er zwischen zwei Kohlen Funken erzeugte; im Jahre 1928 (17), daß Davy 1813 auf den Lichtbogen hinwies, der zwischen Kohlenspitzen entsteht. Hoppe stellt Davy als Nachahmer hin (18), der es lediglich am besten verstand, die Lichtbogenentdeckung in weitesten Kreisen bekannt zu machen; er bezeichnet De la Rive als denjenigen (19), der angeblich vor Davy im Jahre 1820 den Lichtbogen zwischen zwei Kohlen, und Ritter als denjenigen, der den Funken zwischen Kohle und Metall als erster erzeugte. Unsere Aufgabe wird es somit sein, auch diesbezüglich Klarheit zu schaffen.

III. Das Licht von Children und De la Rive.

E. Hoppe gab an, daß De la Rive ein blendendes Licht zwischen zwei stumpfen Kohlen erzeugt habe (18). Es ist daher nicht uninteressant, einen früheren Versuch Childrens demjenigen von De la Rive gegenüberzustellen. Am 15. Juni 1815 äußerte sich J. G. Children vor der Londoner Society (20):

„Wenn man z. B. ein Metallstäbchen mit einem der Pole der Batterie in Berührung bringt und das andere Ende desselben in das Quecksilber des Gefäßes am entgegengesetzten Pole taucht, so erfolgt in dem Augenblicke, wenn es die Oberfläche des Quecksilbers berührt, ein Entbinden von Wärme und von Licht, welches, wenn das Stäbchen hinlänglich dick ist, sogleich aufhört,

sobald das Ende desselben unter die Oberfläche des Quecksilbers getaucht ist. Schließt man dagegen den Kreis mit zwei Stückchen Holzkohle, so dauert das Entbinden von Wärme und von Licht fort, so lange die Oberflächen beider Stückchen miteinander in Berührung bleiben. Diese Berührung kann aber, in der Tat, nie so vollkommen sein, daß der Elektrizität nicht ein Hindernis entgegengesetzt würde...“

Children hat also 5 Jahre vor De la Rive zwischen 2 Kohlen Licht erzeugt und sehr richtig erkannt, daß es die Folge eines hohen Übergangswiderstandes ist. Doch sehen wir uns den Versuch De la Rives genauer an. Die Literaturstelle, auf die sich Hoppe stützte, lautet:

„Der Prof. De la Rive setzte den aus 38 Trögen, jeden von 10 Plattenpaaren Zink und Kupfer bestehenden galvanisch-elektrischen Apparat, welchen er besitzt, in Wirksamkeit. Er glühete und schmelzte damit Platindraht; verbrannte Eisen, Stahl, Gold und Silber; zersetzte zugleich Wasser und schwefelsaures Natron usw. und zeigte das Freiwerden einer unglaublichen Menge von Licht zwischen zwei stumpfen Kohlenspitzen, durch die man den Voltaischen Kreis schließt. Das Auge vermag kaum dieses helle Licht zu ertragen, welches nicht durch Verbrennen entsteht, da es im luftleeren Raume zum mindesten mit eben dem Glanze als in der Luft sich zeigt.“

Die Prof. Pictet und De la Rive berichteten selbst darüber (22):

„Wir haben Gelegenheit gehabt, die mehrsten der vorstehenden merkwürdigen Versuche mittelst der mächtigen Voltaischen Batterie unseres gelehrten Kollegen, des Prof. De la Rive, zu wiederholen, welche aus 38 Trögen, jeder mit 10 viereckigen Paar-Platten von 6 Zoll Seite, überhaupt also aus 380 Paar-Platten besteht. Er hatte sie am 19. August (1820) in Tätigkeit gesetzt, um einigen versammelten Freunden, unter andern Herrn Arago, einem ausgezeichneten Mitgliede der Akademie der Wissenschaften zu Paris, den herrlichen Versuch des Glühens sehen zu lassen, welches zwischen den spitzen Enden zweier Kohlensplitter entsteht, wenn man den Voltaischen Kreis, gleichviel ob in der Luft oder im luftleeren Raum, mittelst ihrer schließt.“

Wir sehen also, daß die Versuche von Children und De la Rive identisch sind. Bei beiden handelt es sich um sogenanntes Kontaktglühlicht und von einem Funken, einer Flamme oder von einem Lichtbogen ist nicht die Rede gewesen; der Stromkreis war durch die Kohlenspitzen geschlossen, deren hoher Übergangswiderstand das Glühen verursachte. Doch ist diese letztere Literaturstelle, die Hoppe verborgen blieb, auch

deshalb wichtig, weil sie mich veranlaßte, nach einem Bericht Aragos an seine Akademie zu suchen, den ich auch fand und der eine Lichtbogenbeschreibung enthält, die Hoppe und anderen ebenfalls verborgen blieb.

IV. Aragos Beschreibung des Davyschen Lichtbogens.

Am 15. September 1820 erschien in Paris ein Versuchsbericht Aragos (23), den Gilbert übersetzte (24) und aus dem uns hier folgendes interessiert:

„Die von Herrn Oersted angeregten Versuche müssen sich, wenn mich nicht alles trügt, noch auf eine andere Art anstellen lassen, bei der sie noch sehr an Interesse gewinnen, und uns in der Erklärung des bisher unbegreiflichen Nordlichts einen Schritt weiter führen dürften. Die Royal Institution zu London besitzt eine Voltasche Säule, die aus 2000 Doppelplatten von 4 Zoll im Quadrat besteht. Bei den Versuchen, welche Sir Humphry Davy damit anstellte, hatte er den positiven und den negativen Enddraht, jeden an seinem Ende mit einem zugespitzten Kohlenstreifen versehen. Als er diese einander bis auf einen Abstand von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{8}$ Linie näherte, erfolgte die elektrische Entladung, und als unmittelbare Wirkung derselben das Rotglühen beider Kohlenstreifen. Waren sie einmal glühend, so konnte er sie allmählich weiter voneinander entfernen, bis die Spitzen der Kohlen 4 Zoll voneinander abstanden, ohne daß dadurch das Licht zwischen ihnen unterbrochen wurde. Dieses Licht war äußerst lebhaft, in der Mitte breiter als an den Enden, und hatte die Gestalt eines Bogens. Der Versuch gelang desto besser, je mehr man die Luft um die Kohlen her mit einer Luftpumpe verdünnt hatte. Stand die Barometerprobe nur noch auf $\frac{1}{4}$ Zoll, so erfolgte die Entladung schon, als die beiden Kohlenspitzen $\frac{1}{2}$ Zoll voneinander abstanden, und nun konnte Sir Humphry Davy sie allmählich so weit voneinander entfernen, daß die zusammenhängende, purpurfarbene Flamme zwischen ihnen eine Länge von 7 bis 8 Zoll hatte. Sehr wahrscheinlich dürfte ein elektrischer Strom auch in dieser Gestalt auf die Magnetnadel ebenso wirken, als wenn er längs eines verbindenden Metalldrahtes hinflösse. Es verdiente, daß Physiker, welchen sehr kräftige Voltasche Säulen (Batterien) zu Gebote stehen, hierüber Versuche anstellten, da daraus interessante Folgerungen in Beziehung auf das Nordlicht zu ziehen wären. Und auch abgesehen von allen Anwendungen wäre eine im luftleeren oder luftverdünnten Raum hervorgerufene Flamme, welche auf die Magnetnadel wirkte und von den Polen eines Magneten selbst angezogen und ab-

gestoßen würde, gewiß eine höchst merkwürdige Erscheinung.“

In dieser ebenso klaren wie schönen Beschreibung des Lichtbogens ist also von De la Rive nicht die Rede; und hätte letzterer Arago in Genf eine Flamme zwischen den Kohlenspitzen gezeigt, so hätte Arago es nicht nötig gehabt, Davys Lichtbogen zu beschreiben und die obige Anregung an Davys Adresse zu richten; denn nur den englischen Gelehrten stand die mächtige Batterie zur Verfügung, deren Haupt Davy 1820 bis 1827 als Präsident der Royal Society war. Jedenfalls lehrt aber diese Beschreibung, daß der mächtige Davysche Lichtbogen erstmalig in irgendeinem vor 1820 liegenden Zeitpunkte entstand, und die aus 2000 Volta-Elementen bestehende Batterie damals ebenfalls bereits vorhanden war. Bedauerlicherweise gab Arago über diesen Zeitpunkt und über die Quelle seines Wissens nichts an; nach der Beschreibung zu urteilen hat er Davys Versuch selbst gesehen.

V. Die magnetische Ablenkung des Lichtbogens durch Davy.

Am 5. Juli 1821 gab Davy vor der Royal Society in London an, den von Arago angeregten Ablenkungsversuch schon vorher unternommen zu haben; doch sei dieser mißglückt und erst bei Wiederholung des Versuchs mit einem besonders kräftigen Magneten wie folgt gelungen (25):

„Herr Pepys hatte die Güte, die große Voltasche Batterie der London-Institution, welche aus 2000 Doppelplatten Zink und Kupfer besteht, in Tätigkeit zu setzen, mittelst Wasser, wovon 1168 Teile mit 108 Teilen Salpetersäure und 25 Teilen Schwefelsäure versetzt waren. Die beiden Schließungsdrähte waren mit Kohlenstreifen versehen, und zwischen ihnen entstand ein Flammenbogen oder eine Säule elektrischen Lichtes, welche, je nachdem die Luft, worin sie hervorgebracht wurde, weniger oder mehr verdünnt war, eine Länge von 1 bis 4 Zoll hatte. Als ich diesem Bogen oder dieser Säule einen mächtigen Magneten mit seinem einen Pole unter einem sehr spitzen Winkel gegenüber hielt, wurde sie von demselben mit einer rotierenden Bewegung angezogen oder abgestoßen . . .“

Hier haben wir also diejenige Literaturstelle vor uns, von welcher E. Hoppe angab (18), (19), daß sie die erste und ausschließliche sei, in welcher Davy einen Lichtbogen beschrieb; und wenn andere Autoren 1821 als Lichtbogenentdeckungsjahr nannten, so war dabei gleichfalls obiger Versuch gemeint. Wie wir jedoch aus Aragos Beschreibung ersahen, war dieser Versuch nicht der erste Lichtbogenerzeugungsversuch Davys, so daß uns nunmehr die Aufgabe zufällt, noch weiter zurückgehend zu forschen.

VI. Der erste mittels der Voltasäule erzeugte Funke.

Bereits im 18. Jahrhundert hatte man mächtige Reibungselektrisiermaschinen, mit deren Hilfe man lange prasselnde Funken zu erzeugen vermochte. Und so war es üblich, Elektrizität durch das Auftreten von Funken zu erkennen bzw. nachzuweisen. Glaubte man eine neue Elektrizitätsquelle vor sich zu haben, so mußte sie sich durch Schläge und Funken offenbaren. Genannt sei hier nur die „elektrische Chocolate“, um die viel gestritten wurde; der eine Gelehrte zog aus einer $\frac{1}{2}$ -Pfund-Tafel im Dunkeln 24 bis 30 starke $\frac{1}{2}$ Zoll lange Funken, während ein anderer keine Funken zu ziehen oder zu erblicken vermochte (26). Dies mag wohl an der verschiedenen Zubereitung gelegen haben. Jedenfalls war es nur natürlich, daß, als Volta 1800 mit seiner Säule hervortrat, man bei ihr das Auftreten von Funken festzustellen versuchte. Volta selbst sagte diesbezüglich (27):

„Ist sie (lies: Voltasäule) so weit, daß sie 20 bis 30 Stockwerke oder Paare von Metallen enthält, so wird sie bereits fähig sein, nicht nur am Elektrometer von Cavallo mit Hilfe des Kondensators Anzeigen über 10 oder 15 Grade zu geben, den Kondensator durch einfache Berührung zu laden, so daß er einen Funken gibt usw., sondern auch den Fingern, die sie an beiden, dem Kopf und Fuß einer solchen Säule, berühren, einen oder einige kleine Schläge zu geben, die sich wiederholen, wie man diese Berührung erneuert...“ Volta erhielt also nicht an der Säule, sondern am Kondensator Funken; die Säule bewirkte nur das Aufladen des Kondensators. Doch versuchte er auch, diese Wirkung unmittelbar hervorzurufen (28):

„Ich muß noch hinzufügen, daß, wenn man auf der Zunge einen Apparat anwendet, der ziemlich groß ist, z. B. von 30 oder 40 Paaren oder noch mehr, die Zunge nicht bloß einen Geschmack, sondern außerdem noch einen Schlag in dem Augenblick des Stromschlusses empfinden wird, der einen stechenden Schmerz hervorruft, der mehr oder weniger empfindlich ist, aber vergeht, während erst etwas später die Geschmacksempfindung folgt, die beharrt. Dieser Schlag bringt selbst eine Zuckung oder ein Schütteln der ganzen Zunge oder eines Teiles derselben hervor, wenn der Apparat aus einer noch größeren Anzahl von Paaren besteht und stärker wirkt und wenn der Strom mittels guter Leitungen überall frei kreisen kann... Die beste Art, alle Empfindungen auf der Zunge hervorzubringen, besteht darin, die Zungenspitze gegen einen nicht allzu spitzen Metallstab zu halten, während man diesen mit dem Apparat verbindet und eine gute Leitung nach dem andern Ende des Metallstabes

schafft mittels der Hand oder besser mittels beider Hände. Die Zunge darf bereits am Ende des Stabes angebracht sein, ehe der Stromkreis geschlossen wird (d. h. ehe man die Hand in das Wasserbecken taucht), oder nachher, wenn die Hand bereits eingetaucht ist; in letzterem Falle fühle ich den Stich oder die Erschütterung in der Zunge ein ganz wenig vor der wirklichen Berührung. Ja es scheint mir immer, besonders wenn ich allmählich die Zunge vorstrecke, daß, wenn sie ganz nahe an das Metall herangekommen ist, der elektrische Strom (ich möchte fast sagen der elektrische Funke) diesen Zwischenraum überspringt und die Zunge trifft.“

Soweit kam also Volta. Es schien ihm so, daß der Strom seiner Säule den Luftraum überspringt und „fast“ hätte er vom Funken gesprochen. Doch seine kräftige Nase verdeckte den Ausblick auf die Zunge und so konnte er den ersehnten Funken nicht erblicken. Daß aber bei seiner Anordnung, wobei einen Teil des Stromkreises sein Körper bildete, das Auftreten von Funken ausgeschlossen war, ist einleuchtend; die Energie war zu gering.

Die nächsten, die Gelegenheit hatten, Voltas Versuche zu wiederholen und zu erweitern, waren Antony Carlisle und William Nicholson (29). Ihre Säule hatte 100 Scheibenpaare (Elemente) und ergab die folgende Wirkung (30):

„Sie gab starke Schläge, die bis in den Schultern gefühlt wurden und deren Fortpflanzung durch 9 Personen noch sehr merklich war, ob schon sie bei mehreren Personen schwächer wurde. Geschah die Entladung im Finstern, so wurde häufig der elektrische Funken sichtbar; zuweilen sah man im Augenblicke der Explosion um die Mitte der Säule herum einen Lichtschein, und die Umstehenden meinten selbst das Knistern des Funkens gehört zu haben.“ Auch hier war scheinbar der Wunsch der Vater des Gedankens, denn die Angaben sind sehr unbestimmt gehalten (häufig, meinten). Zuweilen trat innerhalb der Säule ein Lichtschein auf, dessen Ursache eine nicht genügend feuchte Zwischenlage gewesen sein mag. Wo im übrigen „häufig“ der Funke sichtbar war, ist aus dieser Literaturstelle nicht ersichtlich. Es fehlt hier somit die Erkenntnis, in welcher Weise eine Wiederholung der Leuchterscheinung zu bewirken ist.

Es folgten sodann die Wiederholungsversuche von Cruickshank zu Woolwich bzw. von Will. Henry zu Manchester (31) und Henry gab an:

„Die galvanische Elektrizität wirkt nicht durch Luft hindurch.“

Der von E. Hoppe und anderen genannte Ritter offenbarte in einem Briefe an Dr. Horkel, Jena, im September 1800 folgendes (32):

„Die galvanische Batterie, die ich brauche, ist nur 64 Lagen, jede aus Zink, Silber (Laubthalern) und nasser Pappe, stark; sie gibt vortreffliche Wirkungen. Zum Funken habe ichs noch nicht bringen können, hoffe es aber wohl mit einer Batterie aus 300 Laubthalern, die noch diese Woche zustandekommt. Die Schläge aber sind sehr stark...“

Doch bereits am 22. September 1800 konnte Humphry Davy berichten (33):

„Die von Dr. Beddoes angeschaffte Volta'sche Säule, deren ich mich bei folgenden Versuchen bediente, bestand nie aus weniger als aus 110 Paar Metallplatten... Auch wirkte die Säule mit größerer Intensität ihrer Kraft, wenn ich die wollenen Scheiben mit liquidem Eisenvitriol anfeuchtete... Schon Volta entdeckte bei seinen früheren Versuchen über die sogenannte tierische Elektrizität, daß gut gebrannte Kohle ein Leiter für den Galvanismus ist. Ich finde, daß sie, mit den Enden der Volta'schen Säule in Verbindung gesetzt, gerade so wie die Metalle, Schläge und Funken bewirkt, besonders lebhaft ist der Funken, wenn die Kohle heiß ist...“

Davy war somit der erste, der im äußeren Stromkreise der Voltasäule Funken sowohl zwischen Metall- wie auch zwischen Kohleelektroden erhielt. Er war überhaupt der erste, der im äußeren Voltasäulenkreise Kohleelektroden anwandte und wie die weiteren Teile der genannten Literaturstelle lehren, zwischen den Spitzen von zwei langen, dünnen, trocknen Kohlenstreifen elektrolitische Wirkungen studierte bzw. hervorrief.

Diese und andere Versuche Davys, die also im Jahre 1800 stattfanden, wurden bereits im ersten Stück des ersten Bandes von Gilberts Annalen der Physik für das Jahr 1801 beschrieben, ebenso von anderen Journalen übernommen, erregten durch ihre Präzision überall Aufsehen und wurden vielfach wiederholt. Und so findet man in den folgenden Veröffentlichungen weitere Glüh- und Schmelzversuche, mit und ohne Begleitung von Funken beschrieben. Die erste Beobachtung einer thermischen Wirkung überhaupt, die unter Zuhilfenahme der Voltasäule in deren äußerem Stromkreise hervorgerufen wurde, stammt ebenfalls von Davy. Denn er wandte dünne und lange Kohlenstreifen an, die unter der Stromwirkung heiß wurden und berichtete nach obigem, daß „der Funken besonders lebhaft sei, wenn die Kohle heiß ist“. Sehr beachtenswert ist die folgende, vorher von Nicholson gemachte Mitteilung (30):

„Noch haben wir kein Mittel, die Intensität der Wirksamkeit dieses Apparats bestimmt zu messen. Können hierzu die unter gleichen Umständen und in bestimmten Zeiten entstandenen

Quantitäten des zersetzten Wassers und des erzeugten Gases, oder irgend andere Erscheinungen dienen? Herr Carlisle fand, daß das Wasser der Röhre während dieses Prozesses nicht die geringste Wirkung auf ein sehr kleines und empfindliches Thermometer hervorbrachte.“

Nachdem es nun Davy gelang, im äußeren Stromkreise der Voltasäule Funken, also thermische Wirkungen überhaupt zu erzeugen, kam man auch in die Lage, die Temperaturerhöhung als Maßstab für die „Wirksamkeit dieses Apparats“ zu benutzen.

VII. Der weitere Werdegang des elektrischen Lichtbogens.

Nehmen wir an, wir hätten eine Batterie, mit deren Hilfe wir einen Lichtbogen von z. B. 4 mm Länge zu erzeugen vermögen. In dem Maße, wie wir die Batterie verkleinern, wird auch der mit ihrer Hilfe erzeugbare Lichtbogen kürzer und kürzer werden. Schließlich wird der Lichtbogen zu einem kleinen Fünkchen werden, der z. B. schon bei 0,5 mm Elektrodenabstand abreißt. Beschreiten wir jetzt aber den umgekehrten Weg, d. h. wir vergrößern die Batterie immer mehr, so wird das Fünkchen in gleichem Maße zum Lichtbogen anwachsen und erreicht die Batterie die vorhin gewählte Größe, so wird auch der Lichtbogen wieder bis auf 4 mm Länge ausziehbar sein, ohne abzureißen. In gleicher Weise vollzog sich der weitere Werdegang des mit Hilfe der Voltasäulen erzeugten Lichtbogens. In dem Maße, wie man zu größeren Voltabatterien überging, wuchs der Davysche Funke zum Lichtbogen heran. Und wieder war es Davy, der seine Zeitgenossen zur Vergrößerung ihrer Batterien veranlaßte und, wie die alte Literatur lehrt, selbst hierbei ein derart großes Schrittmaß anwandte, daß die Zeitgenossen ihm kaum zu folgen vermochten. Wohl das erstemal geschah dies gelegentlich seiner Entdeckung des Kaliums und der Schaffung der feuerflüssigen Elektrolyse im Jahre 1807 und der folgende Versuch interessiert hier besonders (34):

„Ich schmelzte daher zu meinen ferneren Versuchen Kali durch Hitze, indem ich es in einen Löffel aus Platin legte, und aus einem Gasometer Sauerstoffgas durch die Flamme einer Weingeistlampe darauf blasen ließ. Während das Kali auf diese Art einige Minuten lang in heftiger Rotglühhitze und in dem Zustande vollkommener Flüssigkeit erhalten wurde, setzte ich den Löffel mit dem positiven, und das Kali selbst durch einen Platindraht mit dem negativen Ende des stark geladenen Trogapparats aus 100 Plattenpaaren, jedes 6 Zoll ins Quadrat, in leitende Verbindung. Bei dieser Anordnung zeigten sich mehrere glänzende Phänomene. Das Kali war

nun in hohem Grade leitend, und so lange die Verbindung dauerte, sah man an dem negativen Drahte ein sehr lebhaftes Licht, und im Berührungspunkte eine Flammensäule, welche von einem sich hier entbindenden verbrennlichen Körper herzurühren schien. Als ich die Ordnung veränderte, und den negativen Draht mit dem Platinlöffel, den positiven mit dem Platindraht, der das Kali berührte, verband, erschien bleibendes Licht; um dasselbe ließ sich nichts wahrnehmen, was einem Verbrennen geglichen hätte, dagegen sah man durch das Kali Gasbläschen aufsteigen, die sich an der Atmosphäre eins nach dem andern entzündeten.“

Dieser am 19. November 1807 vorgetragene Versuchsbericht Davys enthält also die Beschreibung einer Glüh- und Bogenlichtkombination. Doch am 15. Dezember 1808 trug Davy der Royal Society in London u. a. folgendes vor (35):

„Reißblei gab bei der Einwirkung meiner stärksten Voltaschen Batterie von 500 Plattenpaaren, welche eine so große Hitze erregt, daß augenblicklich Platindraht von $\frac{1}{80}$ Zoll im Durchmesser davon schmilzt, im Torricellischen Raume keine Spur elastischen Fluidums von sich und wurde überhaupt nicht im geringsten verändert... Wurden kleine Stücke Weidenkohle, die stark geglüht worden war, der Einwirkung der Voltaelektrizität in dem Torricellischen Raume, mit sorgfältiger Ausschließung aller Feuchtigkeit, die von dem Quecksilber oder der Kohle kommen konnte, ausgesetzt, so erhielt ich ganz andere Resultate als von Reißblei: Nach dem ersten Funken, welcher vom letzteren bei einer Entfernung von ohngefähr $\frac{1}{8}$ Zoll vom Drahte übergang, fand keine fortdauernde Lichtentwicklung statt; von der Kohle hingegen schien eine Flamme von dem glänzendsten Purpur auszugehen, und bildete eine leitende Lichtkette von beinahe einem Zoll in der Länge, während zugleich eine elastische Flüssigkeit (lies: Gas) mit großer Schnelligkeit erzeugt wurde, wovon ein Teil permanent war... Die Kohle war an der Spitze härter geworden, und zum Weißglühen erhitzt gleich ihr Glanz dem des Reißbleis.“ Dies ist die Übersetzung von Prof. Pfaff in Kiel und Prof. Gilbert übersetzte aus den Phil. Transact. 1809 ähnlich (36).

Hier haben wir also einen Davyschen Lichtbogen aus dem Jahre 1808, der zwischen Kohleelektroden etwa 25 mm Länge erreichte und von Davy als „Flamme von dem glänzendsten Purpur“ und als „leitende Lichtkette“ bezeichnet wurde. Mit unserer Kenntnis übereinstimmend fand hier Davy auch, daß Reißblei, d. h. ein Graphitgemisch ein schlechter Lichtbogenbildner sei, während zwischen Kohleelektroden eine „fortdauernde Lichtentwicklung“, „eine leitende

Lichtkette“ hervorgerufen werden kann. Er sprach hier auch vom Funken, als von einer kurzen Zeit währenden Leuchterscheinung und in der Tat unterscheidet sich ein Lichtbogen vom Funken dadurch nur, daß er längere Zeit bestehen bleibt.

1810 brachte Gilbert die folgende Notiz (37): „Laut Brief vom 25. Juni 1810 aus London hat Davy vor einigen Tagen eine der glänzendsten Vorlesungen in der Royal-Institution gehalten. Die Voltasche Batterie von 2000 Platten (plaques) wurde zum ersten Male in Tätigkeit gesetzt, und er stellte mit ihr mehrere neue Versuche an. Das Iridium schmelzte schnell. Die Kohle verflüchtigte sich im luftleeren Raume; man glaubte anfangs, sie habe sich in ein permanentes Gas verwandelt, es war aber eine bloße Sublimation der Kohle, die sich, so wie sie war, an den Wänden des Rezipienten abgesetzt fand. Der reine Thon (argile) schmolz an mehreren Punkten der Oberfläche u. s. f. — Gilbert.“

Diese Notiz ist zunächst ein Beweis dafür, daß die Batterie aus 2000 Plattenpaaren im Juni 1810 zum ersten Male in Betrieb gesetzt wurde und nicht wie Liebenthal (7), Biscan (9), Bryk (10), Fürst (11), Monasch (13), Czudnochowski (15) und Hoppe (18) angaben, im Jahre 1808, 1812, 1813 bzw. 1821. Zwar spricht Gilbert flüchtig von „2000 Platten“ bzw. sein Berichterstatter, ich konnte jedoch einwandfrei feststellen, daß es sich hierbei um die berühmte, aus 2000 Plattenpaaren bestehende Batterie handelt (38).

Sodann ist diese Notiz ein Beweis dafür, daß Davy seinen mächtigsten Lichtbogen im Juni 1810 erstmalig erzeugte. Denn nehmen wir an, daß Iridium und Kohle durch unmittelbares Einfügen in den Stromkreis dieser Batterie geschmolzen bzw. verflüchtigt wurde, so kann man das an mehreren Punkten der Oberfläche erfolgte Schmelzen des „reinen Thons“ nur so erklären, daß derselbe in den Lichtbogen hineingebracht wurde. Hiermit genau übereinstimmend finden wir bei Gehler folgendes (39):

„Bei dem großen Apparate der Royalinstitution von 2000 vierzölligen Plattenpaaren mußten die Kohlenspitzen bis zu $\frac{1}{30}$ oder $\frac{1}{40}$ Zoll genähert werden, ehe sie irgendein Licht zeigten, wenn sie aber intensiv glühten, so fuhr ein anhaltender Lichtstrom zwischen ihnen zu spielen fort, wenn man sie auch nach und nach, selbst bis zu der Weite von 4 Zoll voneinander entfernte. Der Lichtstrom zeigte sich in Gestalt eines Bogens, in der Mitte breit und gegen die Kohlenspitzen schmal zulaufend. Er war von einer intensiven Hitze begleitet und entzündete augenblicklich jede in ihn gebrachte Substanz (Davy, Elements of chemical Philosophy, S. 152).“

Diese Literaturstelle lehrt also zunächst, daß das Schmelzen usw. durch Hineinbringen der Sub-

stanzen in den fertig gebildeten Lichtbogen bewirkt wurde. Sodann führt uns diese Literaturstelle zu Davys Lehrbuch. Wir finden in diesem Lehrbuch die folgende Lichtbogenbeschreibung (40):

„Wenn Stücke von Holzkohle, etwa ein Zoll lang und $\frac{1}{6}$ Zoll im Durchmesser nahe aneinander gebracht wurden (mit einem Abstand von $\frac{1}{30}$ oder $\frac{1}{40}$ Zoll), so wurde ein glänzender Funke erzeugt und mehr als die Hälfte des Umfanges der Holzkohle wurde weißglühend, und beim Zurückziehen der Spitzen voneinander ergriff eine beständige Entladung Platz durch die erhitzte Luft, in einem Zwischenraum von wenigstens vier Zoll, erzeugend einen höchst glänzenden aufsteigenden Bogen von Licht, breit und konisch geformt in der Mitte.“

Dieses Davysche Buch erschien 1812 und zwar kam es gerade aus dem Druck, als Davys großer Zeitgenosse Berzelius anfangs Juli 1812 Davy in London besuchte (41). Hieraus folgt, daß das Manuskript in einem früheren Zeitraum entstand (mehrere Monate vorher), so daß obiger Versuch spätestens Anfang 1812 stattgefunden haben mußte. Da es indes, wie wir am Schluß des Abschnitts V sahen, mit großer Mühe verbunden war, die mächtige Batterie in Betrieb zu setzen (25) („Herr Pepys hatte die Güte...“), so geschah dies nur aus besonderen Anlässen und es ist daher wahrscheinlich, daß obiger Versuch Teil einer im Juni 1810 stattgefundenen Versuchsreihe war, über die Gilbert brieflich Bericht erhielt (37). Davy brachte in seinem Buche auch eine Abbildung des Horizontallichtbogens nebst Versuchsanordnung, die auch bei Frau Ayrton zu finden ist (42).

VIII. Davys gasgefüllte Glüh- und Bogenlampe.

Humphry Davy war der Pionier der Atomzertrümmerungsbestrebungen. Das Kali, Natron und andere Verbindungen galten vor ihm als Elemente, die zu spalten Davy gelang. Die Versuche, in deren Verlauf Davy das Kalium usw. entdeckte, erwähnten wir bereits (34) (Abschnitt VII). Seine weiteren Versuche zielten dahin, den Stickstoff zu zertrümmern. Er trug das freilich negative Ergebnis dieser Bestrebungen am 15. Dezember 1808 der Royal Society vor und der folgende Versuch Davys aus dieser Versuchsreihe interessiert uns hier ganz besonders (43):

„Das Kalimetall sublimiert sich, wie ich schon früher zeigte, im Stickstoff, ohne diesen zu verändern, und ohne auch an sich selber irgendeine Veränderung zu erleiden. Dennoch glaubte ich, daß sich vielleicht ein anderes Resultat zeigen könnte, wenn jenes mächtige Agens (lies: Kalium), verbunden mit dem Einfluß des ungeheuren Wärmegrades und der energischen Zersetzungs-

kraft der Voltaelektrizität, auf den Stickstoff einwirkte. Ich richtete deshalb einen Apparat ein, in welchem das Stickgas mit Quecksilber gesperrt und die Voltasche Säule durch Platina und Kalimetall geschlossen war. Ohngefähr 2 bis 3 Gran Kalimetall wurden in einer kleinen Platinschale durch Berührung mit einem Platinadraht geschmolzen und in dem Stickgase sublimiert. Die Menge des zu diesem Versuch angewandten Stickgases betrug in der Regel ohngefähr einen Kubikzoll, die Voltasäule, die während des ganzen Versuchs in voller Aktion erhalten wurde, bestand aus 1000 Plattenpaaren. Die Versuche waren sehr prächtig anzusehen. Sobald der Draht mit dem Kalimetall in Verbindung gesetzt worden ist, zeigte sich ein so lebhaftes Licht, daß das Auge es kaum zu ertragen vermochte; der Platinadraht wurde weißglühend; das Kalimetall in Dämpfe verwandelt; und als die Entfernung zwischen dem Draht und der Schale vermehrt, der elektrische Funke durch die Dämpfe des Kalimetalls hindurchgelassen wurde, zeigte sich eine überaus helle Flamme, deren Länge von $\frac{1}{2}$ Zoll bis $1\frac{1}{4}$ Zoll betrug. Endlich schienen sich die Dämpfe mit der Platina zu verbinden und diese sprühte geschmolzen in kleinen Kügelchen umher, so wie Eisen, das in Oxygengas verbrannt wird.“

Wie gesagt, kam es Davy hierbei darauf an, das Stickstoffatom zu zertrümmern, indem er dessen vermutete Elemente zwingen wollte, mit dem überaus reaktionsfähigen Kalium in dessen Dampfform eine Verbindung einzugehen, um so den vermuteten Grundstoff des Stickstoffs zu gewinnen. Nur nebenher interessierten Davy die hierbei erzielten prächtigen Leuchteffekte und er fand es für wert, sie zu erwähnen. Er schuf aber so die erste gasgefüllte Metallglühlampe (Platinadraht in Stickstoff) und die erste Metaldampfbogenlampe (Kalium-Platin).

Erwähnt sei noch, daß Davy diesen Versuch auch bildlich darstellte. Durch den oberen Teil eines länglichen Glasgefäßes ragt eine Platinelektrode in dasselbe hinein; ihr Ende ist kugelförmig verstärkt. Unten ist das Gefäß offen und durch Quecksilber abgesperrt. Durch das Quecksilber hindurch ordnete Davy die untere Platinelektrode senkrecht verschiebbar an, so daß ihr oberes Ende weit oberhalb des Quecksilberspiegels steht. Dieses Elektrodenende ist kelchförmig gestaltet und der Kelch enthält Kaliummetall. Der Gefäßraum oberhalb des Quecksilbers enthält Stickstoff. Die beiden Elektroden sind somit senkrecht übereinander angeordnet, so daß Davy hierbei einen Vertikallichtbogen erhielt; dieser sowohl wie auch der weißglühende Platindraht (obere Platinelektrode) ergaben also ein Lichtmaximum in der Horizontalen rings um die Elektrodenachse.

IX. Schlußfolgerung.

Wir sind berechtigt, auf Grund des beigebrachten Materials die folgenden Schlüsse einwandfrei zu ziehen:

1. Davy war der erste, der im äußeren Teile der Voltasäule an deren Polen eine thermische Wirkung erhielt.

2. Davy war der erste, der im äußeren Teile der Voltasäule Kohleelektroden benutzte; vor ihm benutzte Volta laut seinem Briefe an Prof. Giovanni Aldini zu Bologna vom 24. November 1792 Kohle und Zink als „Erreger und Motor der Elektrizität“, d. h. als Bestandteil des Volta-Kontaktelements (44). Volta gab dort auch an, daß die Kohle von wohlausgedörtem Holz „schon früher als guter Leiter bekannt war“.

3. Davy erzeugte 1800 als erster Funken zwischen Metall- und Kohleelektroden unmittelbar mit Hilfe der Voltasäule, d. h. mittels eines kontinuierlichen elektrischen Stromes (galvanischen Stromes); er gab auch als erster an, daß der Funke besonders lebhaft sei, wenn die Kohle heiß ist. Von ihm stammt also die erstmalige Beobachtung der Tatsache, daß die Kohle im erhitzten Zustande den elektrischen Strom besser leitet als in der Kälte, d. h. daß sie negativen Temperaturkoeffizienten besitzt.

4. Ritter sprach 1800 die Vermutung aus, daß er mit einer stärkeren Voltasäule „wohl“ Funken zu erhalten hoffe, doch kam ihm Davy mit der Veröffentlichung der fertigen Tatsache zuvor. Die sodann bekannt gewordenen Versuche Ritters und anderer auf dem Gebiete der Funkenenerzeugung durch Verwendung von Metall- und Kohleelektroden sind somit als Wiederholungsversuche zu betrachten.

5. Davy erzeugte 1807 Platinglühlicht kombiniert mit einem Alkali-Lichtbogen. Er stellte fest, daß flüssige Alkalien den Strom gut leiten und begründete damit die flüssige Elektrolyse.

6. Davy erzeugte 1808 einen etwa 25 mm langen Lichtbogen zwischen Weidenkohleelektroden.

7. Davy schuf 1808 die gasgefüllte Glühlampe und die Metaldampfbogenlampe (Platin und Kalium in Stickstoffatmosphäre).

8. Davy erzeugte frühestens im Juni 1810 und spätestens 1812 mit Hilfe einer Batterie von 2000 Plattenpaaren einen Kohlelichtbogen von mindestens 100 mm Länge. Die genaue Beschreibung gab er 1812. Worauf Aragos Beschreibung vom Jahre 1820 zurückzuführen ist, war bisher nicht zu ermitteln. Vielleicht vermögen französische Journale vom Jahre 1810 Aufschluß zu geben, die mir nicht zur Verfügung stehen.

Bis heute hat sich Kohle als bestes Material für die Lichtbogenerzeugung bewährt und erhalten und sprechen wir lediglich vom Kohlelichtbogen, so können wir mit Bestimmtheit

sagen, daß Davy 1800 den Kohlelichtbogen in Gestalt eines Funkens und 1808 in 25 mm Länge und später in noch größerer Länge erzeugte. Sprechen wir aber vom Metall-Lichtbogen, so müssen wir 1808 als Entstehungsjahr nennen, denn erst die Stickstofffüllung des Rezipienten gestattete eine regelrechte Ausbildung eines Metaldampfbogens, während dies vorher zufolge Oxydation der Elektroden an der Luft nicht möglich war.

Humphry Davy, von dem in dieser Arbeit die Rede ist, ward am 17. Dezember 1778 in Penzance in Cornwall geboren und ist am 29. Mai 1829 in Genf gestorben.

Literaturnachweis.

- 1) Peter Münch, Lehrbuch d. Physik, 10. Aufl. 337, 1893.
- 2) J. Kleiber u. H. Scheffler, El.-Physik, 9. Aufl. 133, 1916.
- 3) W. Weiler, Physikbuch, 1902, Geschichtl. Tab., S. VIII.
- 4) E. Bohnenstengel, Konstruktion elektr. Bogenlampen, 2. Aufl., 1, 1909.
- 5) O. Lummer, Grundlagen, Ziele u. Grenzen d. Leuchttechnik, 4, 1918.
- 6) J. Herzog u. Cl. Feldmann, Handbuch d. elektr. Beleuchtung, 3. Aufl. 81, 1907.
- 7) E. Liebenthal, Prakt. Photometrie, 9, 1907.
- 8) J. Zellner, Die künstl. Kohlen, 2, 1903.
- 9) W. Biscan, Die Bogenlampe, 2. Aufl., 15—16, 1905.
- 10) O. Bryk, Entwicklungsgeschichte d. reinen u. angew. Naturwiss. im XIX. Jahrhundert, 1, 4, 1909.
- 11) A. Fürst, i. Aufträge d. Osramgesellschaft, Das elektr. Licht, 57, 1926.
- 12) L. Graetz, Die Elektrizität, 23. Aufl. 104, 1928.
- 13) B. Monasch, Der elektr. Lichtbogen, 1, 1904.
- 14) H. Th. Simon, Der elektr. Lichtbogen, I u. 2, 1911.
- 15) W. B. v. Czudnochowski, Das elektr. Bogenlicht, 2, 5, 6, 1906.
- 16) F. M. Feldhaus, Lexikon d. Erfind. u. Entdeck., 68, 76, 1904.
- 17) F. M. Feldhaus, Tage der Technik, Blatt v. 17. Dez. 1928.
- 18) Edm. Hoppe, Geschichte d. Elektrizität, 513, 514, 1884.
- 19) Edm. Hoppe, Geschichte d. Physik, 427, 1926.
- 20) Gilb. Ann. d. Phys. 52, 359—360, 1816.
- 21) Gilb. Ann. d. Phys. 67, 91—101, 1821.
- 22) Gilb. Ann. d. Phys. 66, 305, 1820.
- 23) Gilb. Ann. d. Phys. 66, 321—322, 1820.
- 24) Ann. de Chim. et de Phys., 15. Sept. 1820.
- 25) Phil. Transact. 425, 1821; Gilb. Ann. d. Phys. 71, 244, 1822.
- 26) Crelles, Chem. Ann. 2, 119, 1784; 1, 325, 1786.
- 27) A. J. v. Oettingen, Ostwalds Klass. Nr. 118, 79.
- 28) A. J. v. Oettingen, Ostwalds Klass. Nr. 118, 92—93.
- 29) Gilb. Ann. d. Phys. 6, 340, 1800, nach Nicholsons Journ. Vol. 4, 179.
- 30) Gilb. Ann. d. Phys. 6, 357, 1800.
- 31) Gilb. Ann. d. Phys. 6, 360, 369, 1800.
- 32) Gilb. Ann. d. Phys. 6, Stück 4, 470—471, 1800.
- 33) Gilb. Ann. d. Phys. 7, Stück 1, 114, 127, 1801.
- 34) Davys elektrochem. Unters., Vorlesung v. 19. Nov. 1807, Ostwalds Klass. Nr. 45, 52—54, 1893.
- 35) Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger 2, 43, 44, 1811.

- 36) Gilb. Ann. d. Phys. **35**, 434—435, 1810.
 37) Gilb. Ann. d. Phys. **36**, 188, 1810.
 38) Gilb. Ann. d. Phys. **36**, 373, 1810; **37**, 50, 1811, nach Phil. Transact. 1810.
 39) J. S. T. Gehlers, Physikal. Wörterbuch **4**, Abt. 2, G, 923, 1828.
 40) H. Davy, Elements of Chemical Philosophy, Vol. 1, 152, 1812.
 41) J. J. Berzelius, Selbstbiograph. Aufzeichnungen, Ausgabe Söderbaum-Kahlbaum, 54, 1903.

- 42) H. Ayrton, The electric Arc, Fig. 13, 27, London 1902.
 43) Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweiggger **4**, 324—325, 1812; übersetzt v. Prof. Pfaff nach Annal. de Chimie, **65**, 62 ff. u. Journ. de Chimie **71**, 85 ff.
 44) A. J. v. Oettingen, Ostwalds Klass. Nr. 114, 104—105, 1900.

(Eingegangen 10. Oktober 1929.)

BESPRECHUNGEN.

Clemens Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. Erster Band. Mechanik materieller Punkte, Mechanik starrer Körper und Mechanik der Kontinua (Elastizität und Hydrodynamik). Gr.-8^o, XII u. 991 S. Mit 279 Fig. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Berlin, W. de Gruyter u. Co. 1929. RM 45.—, geb. RM 48.—.

Die Neuauflage des bewährten Lehrbuches von Schaefer wird allseitig mit Freude begrüßt werden. Wie der Verlag ankündigt, folgt dem jetzt in dritter Auflage vorliegenden ersten Band binnen kurzem eine Neuauflage des zweiten, sowie der bisher fehlende dritte Band. Das großangelegte Werk wird damit zum ersten Male vollständig sein und — abgesehen von den Planckschen Vorlesungen — unsere einzige, moderne und ausführliche Behandlung der theoretischen Physik in deutscher Sprache darstellen.

Die zweite Auflage des ersten Bandes (1922) war im wesentlichen ein von Druckfehlern gereinigter Neudruck der ersten Auflage (1914). Daß sie trotzdem und trotz der schweren wirtschaftlichen Verhältnisse binnen fünf Jahren vergriffen war, zeugt schlagend von der Beliebtheit und Unentbehrlichkeit des Werkes für den Lehrer wie für den Studierenden und widerlegt zugleich die Bedenken, die gelegentlich wegen seines beträchtlichen Umfanges laut geworden sind. Die bewährte Auswahl und Anordnung des Stoffes ist in der neuen Auflage beibehalten worden. Neben einer Reihe von kleineren Zusätzen und Berichtigungen finden sich auch zahlreiche größere Einschaltungen; der Umfang des Buches hat dadurch um 65 Seiten zugenommen. Die umfangreicheren Ergänzungen betreffen zum Teil Unterlagen relativitätstheoretischer und quantentheoretischer Fragen, welche im dritten Bande zur Sprache kommen sollen. So wurden z. B. die grundlegenden Begriffe von Raum und Zeit, träger und schwerer Masse eingehender gewürdigt, ferner sind jetzt die Hamiltonschen kanonischen Bewegungsgleichungen und die Jacobihamiltonsche Dynamik mit dem wichtigen Spezialfall der separierbaren Systeme berücksichtigt worden. Verschiedene Neuerungen finden sich bei den Schwingungsproblemen; anlässlich der Behandlung der Fortpflanzung von Biegungswellen wird der Begriff der Phasen- und Gruppengeschwindigkeit näher eingeführt. Besonders dankenswert sind auch die zahlreichen Ergänzungen zur Hydrodynamik, deren Darstellung nunmehr auf die Prandtl'sche Grenzschichttheorie und einige ihrer Anwendungen ausgedehnt worden ist.

Die Auswahl und Verarbeitung des neuberücksichtigten Stoffes hat das Werk dem gegenwärtigen Stand der Dinge erfolgreich angepaßt. Es wird auch in der vorliegenden Neuauflage zu seinen alten Freunden noch viele neue hinzugewinnen! A. Smekal.

Berichtigung

zur Mitteilung „Über die Anregungsfunktion des Quecksilberstoßleuchtens“ von Karl Siebertz. Physik. Zeitschr. **31**, 141, 1930, Nr. 3. Durch ein Versehen der Druckerei wurde die Textierung der Figuren weggelassen. Es sollte heißen:

Fig. 1. $\lambda = 4078 \text{ Å}$

Fig. 2. $\lambda = 4358 \text{ Å}$, Dampfdruck $\sim t = 30^\circ$

Fig. 3. $\lambda = 4358 \text{ Å}$, Dampfdruck $\sim t = 37^\circ$.

Tagesereignisse.

Ferienkurs: Im Zoologischen Institut der Universität Jena (Schillergäßchen) wird vom 26. März bis 1. April d. J. der **IX. Ferienkurs in Spektroskopie, Interferometrie und Refraktometrie** abgehalten, veranstaltet von Prof. Dr. P. Hirsch, Oberursel i. T. und Dr. F. Löwe, Jena.

Die Kurse bestehen in täglich 2—3 Stunden Vortrag und 3—4 Stunden Übung.

Anmeldungen sind bis spätestens 22. März an Herrn A. Kramer, Jena, Schützenstraße 72 zu richten, der auch auf Wunsch über Unterkunftsmöglichkeiten (Hotels, Studentenzimmer) Auskunft erteilt. Die Teilnehmerzahl ist auf 50 beschränkt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Halle Dr. Erhard Tornier für Mathematik, an der Universität Berlin Dr. Ludwig August Sommer für Meteorologie.

Ernannt: Der Privatdozent für Elektrochemie an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Ing. Friedrich Müller und der Privatdozent für physikalische Chemie an der Bergakademie Clausthal Dr. Karl Kellermann zu a. o. Professoren an denselben Hochschulen, der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Peter Pringsheim zum ord. Professor für Physik und Elektrotechnik ebenda, der Privatdozent an der Universität Marburg Dr. Ludwig Anschütz zum ord. Professor für organische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn, der Leiter des Rohren-Laboratoriums der Osram-Gesellschaft Berlin Professor Dr. G. A. E. A. Güntherschulze zum ord. Professor für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Dresden, Dr. phil. O. Tomiček zum a. o. Professor für analytische Chemie an der Karls- (tschechischen) Universität in Prag.

In den Ruhestand: Der a. o. Professor für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Adolf Kreutz.

Gestorben: Der ord. Professor für Physik der Erde und Direktor der Meteorologischen Zentralstation daselbst Hofrat Dr. Felix Exner.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis £ 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 12.20, im Ausland £ 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Lütznerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 6

Ausgegeben am 15. März 1930

Nr. 802. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

R. A. Millikan, Bemerkungen zur Geschichte der kosmischen Strahlung.

S. 241—247.

R. Grinfeld, Das Gesetz von Grimm und die Ionisations-Potentiale der Moleküle von H_2O und NH_3 . S. 247—252.

W. Jazyna, Thermodynamische Wärmeleitungstheorie. S. 253—264.

W. Kucharski, Schwingungen von Membranen in einer pulsierenden Flüssigkeit. S. 264—280.

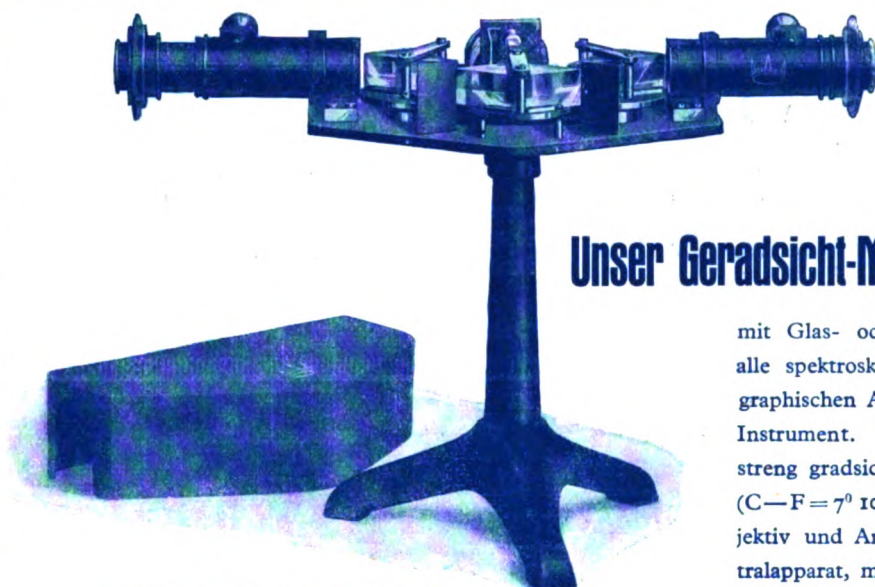
W. Kolhörster, Bestimmung der Konstanten, insbesondere der Kapazität von Strahlungsapparaten. S. 280—284.

V. F. Hess und A. Reitz, Zur Kapazitätsbestimmung von Strahlungsapparaten. S. 284—288.

Personalien. S. 288.

Gesuche. S. 288.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG



Unser Geradsicht-Monochromator

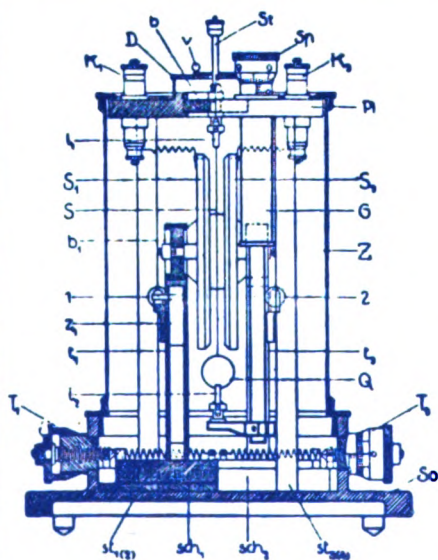
mit Glas- oder Quarzoptik ist für alle spektroskopischen und spektrographischen Arbeiten das geeignetste Instrument. Besonders lichtstark, streng gradsichtig, große Dispersion, ($C-F=7^{\circ} 10'$). Mit Projektionsobjektiv und Ansatzfernrohr als Spektralapparat, mit Kamera als Spektrograph zu verwenden. Diese umfassenden Verwendungsmöglichkeiten geben dem Gerät mit Recht den Namen:

Ein Universal-Instrument

Druckschrift Phyto 7731 kostenlos

ASKANIA-WERKE^{AG}
BAMBERGWERK
BERLIN FRIEDENAU
 KAISERALLEE 87/88

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
 Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 6

15. März 1930
Redaktionsschluß für Nr. 8 am 1. April 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

R. A. Millikan, Bemerkungen zur Geschichte der kosmischen Strahlung. S. 241.

R. Grinfeld, Das Gesetz von Grimm und die Ionisations-Potentiale der Moleküle von H_2O und NH_3 . S. 247.

W. Jazyna, Thermodynamische Wärmeleitungstheorie. S. 253.

W. Kucharski, Schwingungen von Membranen in einer pulsierenden Flüssigkeit. S. 264.

W. Kolhörster, Bestimmung der Konstanten, insbesondere

der Kapazität von Strahlungsapparaten. S. 280.

V. F. Hess u. A. Reitz, Zur Kapazitätsbestimmung von Strahlungsapparaten. S. 284.

Personalien. S. 288.

Gesuche. S. 288.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Bemerkungen zur Geschichte der kosmischen Strahlung*).

Von Robert A. Millikan.

Im allgemeinen scheinen mir Prioritäts-Streitigkeiten — außer vielleicht für den Historiker — der Wissenschaft nicht sehr dienlich zu sein; ich selbst habe daher eifrigst versucht, alle Anteilnahme daran zu vermeiden. Ich habe auch jetzt kein eigentliches Interesse, daran teilzunehmen. Wenn ich auf das dringende Verlangen einiger deutschen Freunde hin diese eine Erklärung abgebe, so geschieht das, damit diejenigen, die mich nicht kennen, durch die große Zahl unrichtiger Darstellungen und Folgerungen, die in letzter Zeit in Besprechungen sowohl in populären als auch wissenschaftlichen Zeitschriften und Broschüren in bezug auf das Thema „Cosmic Rays“ (und ich habe niemals, weder direkt noch indirekt, irgendeine andere Bezeichnung gebraucht oder gut heißen, weiß ich doch von keiner, die besser zutreffend wäre), nicht irregeführt werden, und hauptsächlich um sie zu bitten, sich ein vorurteilsloses Urteil zu bilden, indem sie zuerst einmal die Veröffentlichungen lesen, die ich zum Teil allein, zum Teil unter Mitwirkung anderer geschrieben habe, und sich nicht zu sehr auf Kritiken oder Zeitungsüberschriften zu verlassen. Für diese letzteren, ob günstig oder absprechend — es sind solche

von beider Art erschienen — kann ich selbstverständlich keine Verantwortung übernehmen; und ebenso bin ich außerstande, die Zeit für die Berichtigung aller irrigen Darstellungen und Behauptungen zu finden. Sie sind zu zahlreich.

Die von mir allein und unter Mitwirkung anderer veröffentlichten Publikationen (die hauptsächlichsten der hier in Betracht kommenden, für welche ich irgendeine Verantwortung habe, sind die unten durch die Bezugnahme auf die Nummern: ¹⁾, ²⁾, ³⁾, ⁴⁾, ⁵⁾, ⁶⁾, ⁷⁾, ⁸⁾, ⁹⁾, ¹⁰⁾ bezeichneten) sind mit aller Sorgfalt abgefaßt worden, um dem Leser die richtige geschichtliche Perspektive für die Entwicklung des Gebietes zu geben, d. h. darzulegen, wie die Lage war, als wir unsere eigenen in diesen Publikationen beschriebenen Ergebnisse erlangten, soweit es die durch deren Art gebotene Kürze erlaubte. Ich bin auch bis jetzt weder auf eine irrige Behauptung, Schlußfolgerung, noch ein Versehen in unserer Darstellung der wesent-

1) R. A. Millikan, Proc. Nat. Acad. Sci. **12**, 48—55, 1926.

2) R. A. Millikan and I. S. Bowen, Phys. Rev. **27**, 353—361, 1926.

3) R. A. Millikan and R. M. Otis, Phys. Rev. **27**, 645—658, 1926.

4) R. A. Millikan and G. H. Cameron, Phys. Rev. **28**, 851—868, 1926.

5) R. A. Millikan, Proc. Amer. Phil. Soc. **65**, 68—78, 1926.

6) R. A. Millikan and G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 163—173, 1928.

7) — Nature **121**, 19—26, 1928.

8) — Phys. Rev. **31**, 921—930, 1928.

9) — Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 637—641, 1928.

10) — Phys. Rev. **32**, 533—558, 1928.

*) Ich bin Herrn Alexander Goetz sehr zu Dank dafür verpflichtet, daß er die Verantwortung für die Übersetzung dieser Arbeit aus dem Englischen übernahm.

lichen geschichtlichen Entwicklung dieses Gebietes aufmerksam gemacht worden. Ehe diese in Rede stehenden Publikationen der Öffentlichkeit übergeben wurden, haben sie (wie es mit meinen wichtigeren Schriften gewöhnlich geschieht) drei der am besten informierten Physiker meiner Bekanntschaft gelesen und gebilligt, einer derselben ein hervorragender europäischer Wissenschaftler, zu dem Zweck möglichst zuverlässiger Beurteilung der Darstellung und der Schlußfolgerungen.

Trotz aller dieser Sorgfalt scheinen Mißverständnisse entstanden zu sein, die zu einer mir sehr bedauerlich erscheinenden Mentalität geführt haben wie z. B. in der Abfassung der Einleitung und verschiedener anderer Stellen der Veröffentlichung der Herren Kolhörster usw. (Physik. Zeitschr. 29, 705, 1928). Meine deutschen Freunde drängen mich, diesen Artikel zu erwidern, um, soweit das noch möglich ist, die weitere Verbreitung von diesen Mißverständnissen zu verhüten.

Ich kann in einem kurzen Artikel dies nur durch nochmalige Darlegung der wesentlichsten Elemente der geschichtlichen Entwicklung und durch Verweisung auf ein vollständigeres Literaturverzeichnis, wie es z. B. in der vorzüglichen Monographie in Meyer und Schweidlers Radioaktivität (Teubner 1927) Kapitel 7, S. 546 bis 624 zu finden ist, bewerkstelligen.

Die Darlegungen dieser Verfasser zeugen von größter Objektivität und geben ein so vollständiges Literaturverzeichnis als man nur erwarten kann, nichtsdestoweniger möchte ich im folgenden ihrer Bibliographie einige weitere Quellen hinzufügen, die für künftige Verfasser nützlich sein könnten.

Der wichtigste Beitrag meiner Mitarbeiter und meiner selbst zu dem ganzen Gebiet der kosmischen Strahlung besteht in den folgenden beiden Errungenschaften:

1. In der Erlangung experimenteller Ionisationstiefenkurven, welche zeigen, daß die kosmische Strahlung die Struktur von Spektralbanden besitzt, und zwar von solcher Frequenz bzw. Durchdringungsvermögen, daß, wenn Einsteins Gleichung und Atons Kurve richtig sind, sie weder durch radioaktive oder sonstige Atomzerfallsprozesse, noch durch Stoßionisation durch Elektronen bis zu 216 000 000 Volt gedeutet werden können, sondern wahrscheinlich durch Atomaufbauprozesse.

2. Im eindeutigen experimentellen Beweis der Örtlichkeit, an der diese Atomaufbauvorgänge vor sich gehen.

Ich habe in früheren Artikeln niemals den Ursprung und die Geschichte der spekulativen

Ideen des Atomaufbaus in kosmischen Prozessen zu ergründen versucht — eine sehr heikle Angelegenheit, da während der letzten zwanzig Jahre diese Frage sozusagen Allgemeingut geworden ist; aber wenn es den Historikern dieses Gebiets etwas nützen kann, will ich gerne hier die Geschichte meiner eigenen Kenntnisse dieser Frage erörtern.

Bereits im Jahre 1904, als ich mit dem Studium des Verhältnisses der Radioaktivität zum Urangehalt gewisser Erze¹¹⁾ beschäftigt war, kam in der Universität von Chicago Professor F. R. Moulton zu mir mit der Erklärung, daß, wenn die Sonne ursprünglich aus reinem Uran bestanden hätte, sie nicht imstande gewesen wäre, so viel Energie abzugeben, als zu ihrer von ihm als Minimum betrachteten Lebensdauer erforderlich war, und daß daher der kosmische Energiehaushalt eine bisher unbekannte Quelle einer Sternenenergie postuliere.

Nun war diese Quelle in der Tat bereits gefunden, obgleich ich damals noch nicht imstande war, sie völlig zu würdigen; die Auswechselbarkeit von Masse und Energie war nämlich im Jahre 1901 für spezielle Fälle durch die Experimente von Kaufmann demonstriert worden und der einige Jahre zuvor entdeckte Strahlungsdruck ist von ebenso großer Bedeutung. Einstein erkannte ein paar Jahre später (1905), in dieser Auswechselbarkeit eine allgemeine Folge der speziellen Relativitätstheorie¹²⁾, und von der Zeit an war diese Theorie jedermann zugänglich, der, wie Professor Moulton, eine neue Energiequelle zur Erklärung der Lebensdauer der Himmelskörper suchte. Sie war in sicherlich weniger als zehn Jahren Thema allgemeinen Tischgesprächs in der Universität von Chicago geworden. Sobald in den Jahren 1913—14 die Moseleyschen Beziehungen und die Existenz der Isotopen gefunden worden waren, wurde die Atombildung innerhalb der Sterne, welche verknüpft ist mit der Umwandlung von überschüssiger Masse in Strahlung als Energiequelle der Sterne betrachtet. Harkins (Phil. Mag. 30, 723, 1915) besprach ausführlich diesen Verlust an Masse oder „packing effect“ in dem Atomaufbauprozess. Ich besprach diese Angelegenheit in der ersten Auflage meiner im Jahre 1917 veröffentlichten Schrift „The Electron“, Seite 203.

Daß diese Erscheinung nicht genügt, die Gesamtheit der Energie im Weltenraum zu erklären, darauf wurde später hingewiesen. In „Nature“ (99, 445, 1917) erwähnt Eddington

11) R. A. Millikan, Proc. Intern. Congress of Arts and Sci. IV 1906.

12) Einstein, Ann. d. Phys. 18, 639, 1905.

die Idee der Gesamtvernichtung der Masse durch Zusammenfallen und vollständige Überlagerung der positiven und negativen Elektronenfelder und schreibt die Idee Jeans zu (Nature 70, 101, 1904).

So hatte sicherlich bereits 1915 die Idee des Aufbaus der Elemente aus Wasserstoff als Quelle der Weltraumsenergie und im Jahre 1917 die Idee der „Zerstrahlung“ von Masse als einer noch wirkungsvolleren Ursache definitiv ihren Weg in die Literatur der Physik gefunden und waren jedenfalls auch in den physikalischen Laboratorien anderer Universitäten außer Chicago schon sehr geläufig; denn diese Ideen sind offensichtliche Folgerungen der Einsteinschen Gleichung (1905) und der bewiesenen Existenz der Isotopen (Wasserstoff mit einem Atomgewicht von 1,008 anstatt von 1).

In unseren Besprechungen in Chicago bestand W. D. MacMillan stets besonders darauf, daß man noch einen Schritt weitergehen und die Idee des Wärmetodes aufgeben solle durch die Annahme, daß die Atombildung im Weltraum durch Verdichtung der Strahlungsenergie zu Atomen vor sich gehe. Er besprach diese Theorie mit mir ausführlich im Jahre 1915, und im Juli 1918¹³⁾ veröffentlichte er diese Ideen in aller Vollständigkeit. Jeder, der sich für die Geschichte dieser Frage interessiert, sollte auch MacMillans andern Artikel¹⁴⁾ lesen; denn dieser Forscher ist unter den Theoretikern der hauptsächlichste Vertreter der Idee der Entwicklung der kosmischen Energie durch Atomaufbauprozesse.

Diese drei Ideen also, erstens der Atomaufbau aus Wasserstoff, zweitens die Zerstrahlung von Masse und drittens die Verdichtung der Strahlungsenergie zu Atomen, sind die Hypothesen, die wir teilweise experimenteller Prüfung unterworfen haben.

Bisher haben wir uns nicht damit abgegeben, irgend jemandem die Priorität in bezug auf spekulative Ideen zuzuschreiben, da wir es nur als unsere Aufgabe erachteten, zu zeigen, inwiefern unsere experimentellen Ergebnisse für diese jetzt überall geläufigen Vorstellungen von Bedeutung sein konnten. Wir haben einen ersten kleinen Schritt vorwärts getan zum quantitativen Beweis für den kosmischen Ursprung der Strahlung, als wir im Jahre 1925 darauf hinwiesen, daß die größte beobachtete Wellenlänge nach unserer damals verwendeten Berechnungsmethode genau mit der Energie übereinstimmte, welche nach Einsteins Gleichung der Bildung von Helium

aus Wasserstoff entspricht; und im vorletzten Winter (Februar 1927) fanden wir den bedeutend zuverlässigeren Beweis, daß diese und auch gewisse andere Atomaufbauprozesse, die tatsächliche Ursache der kosmischen Strahlung darstellen¹⁵⁾. Weiterhin erbrachten wir einen Beweis dafür, daß entgegen allen bisherigen Annahmen, soweit wir wissen, außer vielleicht der Annahme MacMillans, diese besonderen Atomaufbauprozesse nicht in den Sternen selbst stattfinden, sondern in den Tiefen des Weltraumes.

Wenn es jemanden gibt, nächst Einstein, welcher in der Entwicklung der theoretischen Idee, für welche wir gewisse experimentelle Belege gefunden haben, ein Pionier war, so ist es W. D. MacMillan. Jeder, der seit 1918 versucht hat, die Geschichte der Entwicklung der Theorie der Atombildung in kosmischen Prozessen zu schreiben, hätte ihm dafür die gebührende Anerkennung zuteil werden lassen sollen.

Soviel sei über die frühere Geschichte der Aufbauideen, soweit ich persönlich damit in Berührung gekommen bin, gesagt. Sie mögen sich auch anderwärts unabhängig entwickelt haben; wenn dies der Fall, war mir jedenfalls nichts davon bekannt.

Nun zur experimentellen Geschichte der durchdringenden Strahlung, welche bekanntlich jetzt z. T. auf Strahlung kosmischen Ursprungs zurückgeführt wird. Dr. Cameron und ich haben versucht, sie so genau und so gerecht darzustellen, als es in der kurzen für den betreffenden Vortrag, welcher in der zitierten Arbeit kritisiert wurde, zur Verfügung stehenden Zeit möglich war, und ich hoffe, daß meine Kritiker diesen Vortrag um der gerechten Beurteilung seiner Mentalität und seines Tatsachenmaterials willen lesen. Die noch folgenden Ausführungen können am besten um die Antworten auf die kritische Diskussion gruppiert werden.

Der Vortrag selbst war ein Abendvortrag, den ich gebeten worden war, vor der „British Association for the Advancement of Science at Leeds“ im September 1927 zu halten. Er bestand in einem Bericht über die kürzlich von Dr. Cameron und mir vorgenommenen Messungen der kosmischen Strahlung. In der Darlegung unserer neuen Resultate bemühte ich mich, den Eindruck zu vermeiden, als stände unsere Arbeit allein da, und um diesen Punkt zu betonen, erklärte ich meiner Hörerschaft, daß mein Thema „a very beautiful illustration of the slow step-by-step process by which most advances in science are made, each experimenter building upon

13) W. D. MacMillan, Astrophysical Journal **48**, 35, 1918.

14) W. D. MacMillan, Science **62**, 3. u. 24. Juli 7. August 1925.

15) Vgl. Millikan and Cameron, Phys. Rev. **32**, 533—557, 1928.

the past, but pushing on, if he is fortunate, a little beyond where his predecessors had gone," etc. . . . darstelle. Ich betonte dies einzig und allein deshalb, um allen uns nicht zukommenden Kredit für den Gegenstand des Vortrages abzulehnen, und um gleichzeitig eine alte Wahrheit zu betonen, die allgemein übersehen wird, und die dies vorliegende Problem außerordentlich gut illustriert, wie selbst eine oberflächliche Bekanntschaft mit der Entwicklungsgeschichte der kosmischen Strahlung jedem vorurteilsfreien Beobachter klar machen wird. Ich dachte gar nicht daran, die Arbeit irgendeines Vorgängers zu diskreditieren, wie man mir in der zitierten Kritik vorwirft; bringt doch das inzwischen im Druck erschienene Manuskript die vollständige Aufzählung der wesentlichen Beiträge früherer Autoren.

Dr. Kolhörster war unter den Hörern, und in einer freundschaftlichen Privatunterredung deutete er auf keine Berichtigung hin, die gemacht werden könnte; auch äußerte er keine Meinungsverschiedenheit irgendwelcher Art, so daß ich allen Grund hatte anzunehmen, daß er mit meiner Darstellung der geschichtlichen Tatsachen durchaus einverstanden sei. Was nun diese geschichtliche Einleitung betrifft, so war der Vortrag im wesentlichen im Einklang mit der späteren Publikation, lediglich die Fußnoten wurden nicht verlesen. Ich war daher sehr erstaunt, daß Herr Kolhörster unter anderen die durchaus unbewiesene und mit den Tatsachen nicht im Einklang stehende Behauptung stützt, ich habe von Nernst und von v. Schweidler Ideen geborgt, ohne ihnen dafür gebührenden Kredit zu geben. („Die Ergebnisse dieser beiden Autoren werden von Millikan und Cameron durchwegs benutzt aber nirgends zitiert.“)

Tatsache ist, daß ich niemals ein geschriebenes Wort auf diesem Gebiet von meinem Freund und früheren Lehrer Professor Nernst gesehen habe, und daß ich nur aus Dr. Kolhörsters Arbeit und aus dem ganz kürzlich von Professor v. Schweidler veröffentlichten ausgezeichneten Buch „Radioaktivität“, Seite 607 ff. (herausgegeben 1927) weiß, daß Professor Nernst einen örtlich begrenzten Ursprung der Strahlung angedeutet hatte, was nicht in Übereinstimmung mit unseren eigenen Beobachtungen der gleichmäßigen Verteilung durch den ganzen Raum ist. Um daher nicht die Aufmerksamkeit auf die Meinungsverschiedenheit in diesem Punkt zu lenken und damit dem Vortrag eine polemische Färbung zu geben, begnügte ich mich einfach mit der kurzen Darlegung der experimentellen Tatsachen, daß nämlich Dr. Cameron und ich bis jetzt keinen Richtungseffekt der kosmischen Strahlung gefunden hätten, „a result at variance

with results reported by Büttner and Kolhörster“. Es würde wohl schwierig sein, eine größere Divergenz zwischen den Motiven des Autors und ihrer Deutung durch den Leser anderwärts zu finden.

Was ferner das Borgen theoretischer Ideen von Professor v. Schweidlers Veröffentlichung anbelangt, so haben wir weder die ihm zugeschriebenen Ansichten von einer „gleichmäßig verteilten strahlenden Materie“ verteidigt noch besprochen. Wir hatten in dem in Frage stehenden Artikel kein anderes Ziel als unsere neuen experimentellen Resultate zu bringen, die wenigstens uns zur definitiven Unterscheidung zwischen der ersten und zweiten der unten erwähnten drei möglichen Hypothesen über den Ursprung der Strahlung gute Dienste zu leisten schienen. Diese Hypothesen sind so häufig besprochen worden, daß sie bereits 1909 Allgemeingut waren. Hypothesen 2 und 3 wurden bis zum Jahre 1925 als möglich erachtet und andauernd diskutiert¹⁶⁾. (Siehe im besonderen die zusammenfassende Darstellung von A. Wigand in Physik. Zeitschr. Bd. 25, S. 445—463.) Die drei Hypothesen sind die folgenden:

1. Die Hypothese eines außerirdischen Ursprunges.
2. Die Existenz eines radioaktiven Stoffes in der ganzen oberen Atmosphäre.
3. Die einer allgemeinen Radioaktivität der Erdrinde.

Es ist zu hoffen, daß jeder, der sich für die Geschichte dieses Gebietes interessiert, das umfangreiche Literaturreferat lesen wird, welches die meisten Publikationen zitiert, die bis zum Jahre 1909 erschienen sind (Physik. Zeitschr. 10, 836, 1909). Der Verfasser der Übersicht, Kurz, verwarf die erste Hypothese, welche er ganz richtig Richardson 1906 zuschrieb, und auch die zweite, und nahm die dritte an, als diejenige, die allen damals bekannten Erfordernissen entsprach, eine Schlußfolgerung, die jedoch zuerst auf Grund der Gockelschen Luftballonbeobachtungen in den Jahren 1910 und 1911 sich als völlig unhaltbar erwies, Beobachtungen, durch welche in drei verschiedenen Ballonaufstiegen, deren Resultate alle wesentlich miteinander übereinstimmten, bewiesen wurde, das Ionisation in höheren Atmosphärenschichten (bis zu 4500 Metern) in luftdichten Behältern größer ist als in niedrigen, während Kurz und andere in 1909 veröffentlichten definitiven Berechnungen zeigten, daß mit der Erde als Quelle die Ionisation prak-

¹⁶⁾ Hoffman, Physik. Zeitschr. 26, 40, 669, 1925.

tisch zu Null werden müßte, sobald man nur 1000 Meter hinaufginge. Gockels tatsächliche Ablesungen bei zwei Aufstiegen mit einem Elektroskop, das absichtlich so konstruiert war, um Druckausgleich mit der Umgebung zu erhalten, sowie diejenigen des dritten Aufstiegs, wo offenbar unabsichtlich dieselben Bedingungen vorlagen, wie er selbst annimmt, genügen völlig, unsere Behauptungen zu rechtfertigen. Wir nahmen diese Feststellung direkt von Gockel selbst¹⁷⁾, wie auch von Heß¹⁸⁾; denn der letztere sagt: „Gockels Messungen ergeben, wenn man auf normalen Luftdruck korrigiert, sogar eine schwache Zunahme der Strahlung mit der Höhe“.

Der Punkt von wirklicher Bedeutung ist hier einfach die Tatsache, daß die Ablesungen in einer Höhe von über 1000 Meter nicht auf Null fielen, was man erwarten müßte, wenn die Erde als Ursprung der beobachteten Wirkung angesehen wird. Es wurde damit also endgültig die Hypothese, die bis zu der Zeit allgemein begünstigt worden war, als falsch erwiesen, und man zur Rückkehr zu den anderen von Kurz verworfenen Hypothesen gezwungen. Wir konstatierten lediglich diese Tatsache, indem wir sagten, daß dies „The most important step“ seit 1903 gewesen sei. Gockel ist nun tot, und kann seine eigene Angelegenheit nicht vertreten, aber dies ist nur um so mehr Ursache, alle interessierten Forscher dringend zu ersuchen, den Bericht zu lesen und für sich selbst sprechen zu lassen. Im nächsten Jahre erweiterte Heß¹⁹⁾, nachdem er Gockels Experimente wiederholt und nachgeprüft hatte, den Bereich auf 5200 Meter, wobei er die Messungen mehr quantitativ gestaltete, und sprach endlich zugunsten einer Rückkehr zur Hypothese Nr. 1 (wobei er indessen die Hypothese 2 nicht für ganz unmöglich erachtete*).

Auch Kolhörster neigte ihr zu, als er seine

17) Gockel, Physik. Zeitschr. **12**, 597, 1911.

18) Heß, Physik. Zeitschr. **12**, 1001, 1911.

19) Heß, Phys. Zeitschr. **12**, 998, 1911 und **13**, 1084, 1912.

*) Wigand charakterisiert in einer außerordentlich klaren Zusammenfassung (Physik. Zeitschr. **25**, 457) die Situation wie folgt:

„Die Hypothesen über den Ursprung der durchdringenden Höhenstrahlung sehen die Strahlungsquelle entweder außereristisch im Kosmos oder in den höheren Schichten der Erdatmosphäre (Hess, v. Schweidler, Seeliger). Aus dem mannigfachen Für und Wider läßt sich noch kein klares Bild erkennen, und man muß vorerst noch mit mehreren Möglichkeiten rechnen“.

Leser, die daran interessiert sind, die bis 1924 erhaltenen Resultate gründlich kennenzulernen, sollten es nicht unterlassen, Wigands Artikel zu lesen.

Experimente von 1913 und 1914 interpretierte²⁰⁾. Es gab keine weiteren Beobachtungen irgendwelcher Art in dieser Entwicklung, soviel ich weiß, bis zum März und April 1922, als Bowen und ich²¹⁾ unsere hochgehenden Luftballonaufstiege (15,5 km) unternahmen, mit dem Endzwecke einer strengen und entscheidenden Prüfung der Hypothese Nr. 1, die unterdessen durch v. Schweidlers²²⁾ endgültigen Wert des Absorptionskoeffizienten von 0,57 per Meter Wasser ergänzt worden war. Dieser Wert wurde von v. Schweidler aus durchaus zuverlässigen Daten von Heß und Kolhörster abgeleitet unter der Annahme, daß die Strahlung von außen kommt. Kolhörster selbst hatte $\mu = 0,55$ berechnet, wie in Meyer und v. Schweidlers Buch Seite 606 berichtet wird. Bowen und ich hatten zu jener Zeit keine anderen Beobachtungen als Hinweis; auch erschien ein Jahr lang nichts mehr. Da alle denkbaren Fehlerquellen unsere Resultate zu hoch ergeben würden, so war die Tatsache, daß unsere Ballons mit einer Entladung von nur ein Viertel des erwarteten Wertes herunterkamen, ein unzweifelhafter Beweis, daß eine Strahlung mit einem Koeffizienten, wie wir in unserer Berechnung angenommen hatten, nicht von außen kommen konnte; daß ferner, wenn die beobachteten Wirkungen überhaupt auf außerirdische Strahlung zurückzuführen waren, diese Strahlung viel kurzweiliger sein mußte, als früher angenommen worden war; wir berichteten in diesem Sinne auf der Versammlung der „National Academy of Sciences“, die in Washington im April 1922 abgehalten wurde²¹⁾. Dabei knüpften wir in keiner Weise bei unseren Vorgängern an. Es blieb uns auch nichts anderes übrig, als nur unsere Resultate zu berichten. Wir hatten in der Tat so viel Vertrauen auf Heß und Kolhörster als Beobachter, daß wir meinten, die große Diskrepanz zwischen deren Resultaten bis zu 9 km und unseren bis zu 15,5 km mache die Gültigkeit der Hypothese Nr. 1 so zweifelhaft, daß wir ein ganzes Jahr mit der Vorbereitung neuer Experimente zur Messung der Absorptionskoeffizienten der durchdringenden Strahlen zubrachten, die uns erlauben sollten, scharf zwischen Hypothese Nr. 1 und Hypothese Nr. 2 zu unterscheiden, nachdem Nr. 3 durch Gockels Experiment bereits endgültig ausgeschieden wurde, wie es nachträglich durch Heß, Kolhörster und uns selbst bestätigt worden ist. Als

20) Kolhörster, Physik. Zeitschr. **14**, 1153, 1913 und V. d. D. P. Ges. Juli 1914.

21) Millikan, Carnegie Institution of Washington Year Book no. 21, 1922, pp. 385—386; auch Millikan and Bowen, Phys. Rev. **22**, 198, 1923, und **27**, 353, 1926.

22) Elster-Geitel, Festschrift p. 413.

Dr. Otis und ich 18 Monate später auf der Spitze des Pikes Peak unsere Absorptionsmessungen in Blei und Wasser gemacht hatten, fanden wir, daß diese Diskrepanz zwischen Bowen und Millikans und Heß und Kolhörsters Ballonmessungen, die uns so viel Sorge gemacht, durch Dr. Kolhörsters Messungen im Jahre 1923 in den Alpen beseitigt worden war. Diese ergaben

$\frac{\mu}{\rho} = 0,25$ per Meter Wasser, was in wesent-

licher Übereinstimmung mit unseren Ballondaten ist, wie wir gezeigt haben²³⁾. Die Verschiedenheit in der zu erwartenden Ionisation an der Grenze der Atmosphäre entsprechend den Werten $\mu = 0,25$ und $\mu = 0,57$ ist außerordentlich groß, und die Ballonaufstiege waren die ersten, welche die Unhaltbarkeit des letzteren Wertes zeigten. Ich glaube, daß alle neuere Arbeiten auf diesem Gebiet eine Bestätigung dieser Schlußfolgerung bedeuten. Wir haben es niemals für notwendig erachtet, den Kritikern unserer Ballonaufstiege zu widersprechen, oder ihnen zu antworten, aus dem einfachen Grunde, weil die von uns erlangten Daten keine Ergänzung benötigen und inzwischen allgemein angenommen sind.

Unsere Kritiker beschuldigen Dr. Cameron und mich unrichtiger Darstellung, da wir gesagt haben, daß „up to this time the increasing rate of discharge was the sole phenomenon upon which the hypothesis of rays of cosmic origin rested“, aber sie schieben das Jahr 1925 ein, anstatt das richtige Jahr 1922 anzugeben, und zitieren Kolhörsters Messungen von 1923, um unseren „Irrtum“ zu zeigen. Die in Meyer und v. Schweidlers „Radioaktivität“ (1927) auf Seite 606 gegebene Tabelle zeigt tatsächlich keinen Absorptionskoeffizienten, der bis zum Jahre 1922 in irgendeinem anderen Medium als Luft erhalten worden ist.

Der einzige sich noch erübrigende Punkt der Kritik unseres Artikels ist die Aussage, daß sich unsere Beobachtungen in großen Tiefen von hochgelegenen Seen, die durch die Schneeschmelze gespeist werden, nach langen Prüfungen als frei von radioaktiven Fehlerquellen erwiesen hätten und es somit das erstemal darstelle, daß der Nullpunkt eines Elektroskops einwandfrei bestimmt worden wäre. Unsere Kritiker denken, daß Bergwitz dasselbe gelang, als er im Jahre 1915 ein ungekapseltes Elektroskop in ein Salzbergwerk brachte und die Abwesenheit einer von radioaktiven Verunreinigungen der Umgebung herrührenden Strahlung annahm. Die Garantie einer sicheren und völligen Ausscheidung örtlicher und kosmischer Strahlung und damit einer zuverlässigen Nullpunktsbestimmung

scheint uns Bergwitz' Experiment im Jahre 1915 kaum zu gewähren. Bei einem Instrument von einem Liter Inhalt mit Luftfüllung unter Atmosphärendruck war seine Ablesung 8 Ionen an der Oberfläche, 4 Ionen im Salzbergwerk. Bei einem Instrument vom selben Volumen und Druck war unsere Lesung: 7 Ionen an der Oberfläche, 1,6 Ionen 150 Fuß unter Wasser. Der große Unterschied in unserem Falle beruhte vielleicht auf der Tatsache, daß wir gegen alle örtlichen Einflüsse besser abgeschirmt hatten. Wir bezweifeln auf jeden Fall, daß Dr. Bergwitz selbst es eine Nullpunktbestimmung nennen würde, ohne vorausgegangene sorgfältige Prüfungen seiner Abschirmungen. Wir freuten uns aber nichtsdestoweniger über seine Experimente unterrichtet zu werden, da wir sie tatsächlich übersehen hatten.

Das schlimmste Mißverständnis der Sachlage ist jedoch nicht in direkter Verbindung mit meinen Veröffentlichungen über kosmische Strahlung (wenn auch wahrscheinlich indirekt durch falsche Auslegung ihrer Ziele), sondern in einer Besprechung einer kurzen Publikation aufgetreten, die ich auf Ersuchen der American Philosophical Society über: „The Last Fifteen Years of Physics“²⁴⁾ schrieb (Phys. Ber. April 1927, Vol. 8, p. 465, Nr. 7). In einer so kurzen Übersicht, wie ich sie dort über ein so großes Gebiet zu geben hatte, ist es natürlich undenkbar, daß zwei Personen dieselbe Gruppe von Fortschritten betonten. Wenn da eine nationale Bevorzugung in der Liste, die ich auswählte, zutage trat, so war ich deren völlig unbewußt. Weiter: solche Parteilichkeit wurde von dem bestunterrichteten europäischen Physiker meiner Bekanntschaft, welcher den Artikel durchsah, ehe er in den Druck ging, nicht bemerkt. Vielleicht ist das Mißverständnis und die falsche Darstellung des Artikels seitens des Kritikers früheren falschen Auffassungen zuzuschreiben, und möglicherweise z. T. dem Umstande, daß ich in dieser notwendigerweise etwas skizzenhaften Aufzählung einer Anzahl wichtiger Fortschritte wiederholt meine Schrift „The Electron“ zitierte, oder auch auf meine ausführlicheren Arbeiten, wie die über kosmische Strahlung, Bezug nahm, einzig und allein zu dem Zwecke, dem Leser Gelegenheit zu geben, meine vollständigeren Besprechungen der in Frage stehenden Fortschritte selbst nachzulesen. Der Kritiker scheint diese Referenzen, ohne sie selbst gelesen zu haben, als Ansprüche auf von mir gemachte Entdeckungen aufgefaßt zu haben, während sie in Wirklichkeit nur die Geschichte der Fortschritte, durchaus objektiv dargestellt, enthalten. Tatsächlich sind solche

23) Millikan and Cameron, Phys. Rev. **31**, 172, 1926.

24) R. A. Millikan, Proc. Amer. Phil. Soc. **65**, 68—78, 1926.

Ansprüche weder gemacht noch angedeutet worden. Wiederum bitte ich daher den Leser, den in Frage stehenden Artikel selbst zu lesen, ehe er über ihn irgendwelche Schlüsse zieht.

In Anbetracht der Tatsache, daß der internationale Kontakt auf wissenschaftlichem Gebiet im Zunehmen begriffen ist — und das ist jetzt gewiß mehr als je zuvor der Fall — sollte die Hoffnung, daß sich die wissenschaftliche Kritik in steigendem Maß einer objektiven Ausdrucksform bedient, nicht zu unbescheiden sein.

Pasadena, Norman Bridge Laboratory of Physics California Institute of Technology.

(Eingegangen 1. Mai 1929.)

Das Gesetz von Grimm und die Ionisations-Potentiale der Moleküle von H_2O und NH_3 .

Von Rafael Grinfeld.

1. Die Entdeckung von Hertz und Franck über die Existenz „kritischer Potentiale“, für welche sich die Eigenschaften der Stöße zwischen Elektronen und Atomen ändern, indem sie von denjenigen vollkommen elastischer Stöße (also ohne Energie-Änderung) zu jenen „weicher Stöße“ übergehen, wobei das Elektron seine ganze Energie oder einen Teil derselben abgibt, und die Beziehung zwischen diesen „kritischen Potentialen“ und den energetischen Zuständen des Atoms (und damit auch den spektralen Termen gemäß der Quantentheorie), eröffneten ein neues Feld für das Studium, besonders für die Atom- und Molekularmechanik. Eine der wesentlichen Aufgaben besteht in der Bestimmung auf experimentellem Wege, sowohl der Anregungs- als auch der Ionisationspotentiale der größtmöglichen Anzahl von Atomen und Molekülen, vermittelt Elektronenstoßes.

Für einatomige Stoffe ist die Interpretation der erwähnten Vorgänge sehr einfach. Bei der Anregung des Atoms handelt es sich um den Übergang eines Elektrons von einem Energie-Niveau zu einem anderen und bei der Ionisation um die Lostrennung eines oder mehrerer Elektronen vom Atom.

Diese Betrachtungsweise läßt sich auch auf mehratomige Moleküle ausdehnen. In diesem Fall kann der unelastische Stoß die Lostrennung eines Elektrons aus dem Molekülverband wie im Falle des Atoms bedeuten und auch die Zersetzung des Moleküls unter Bildung von Ionen auf die eine oder andere Art¹⁾ hervorrufen.

1) K. T. Compton u. F. L. Mohler, Ionisierungs- und Anregungsspannungen. S. 125, Berlin 1925.

Welcher von diesen Vorgängen einem bestimmten kritischen Potential entspricht, ist nur nach der Methode von Smyth¹⁾, Kondratjeff und

Semenoff²⁾ bestimmbar, indem der Wert $\frac{e}{m}$ der durch Stoß gebildeten Ionen festgestellt wird.

Wir haben es uns zur Aufgabe gemacht, das Ionisationspotential des Wassermoleküls festzustellen, wofür Mackay³⁾ den Wert $V_i = 13,2$ Volt angibt. Dieser Wert ist von Grimm⁴⁾ zur Bildung seines Gesetzes verwandt worden, das dem über die Atome formierten entspricht. Letzteres lautet: „Die Atome der Elemente, die sich im periodischen System der Elemente eine bis vier Kolonnen links von einem Edelgas befinden, ändern ihre Eigenschaften durch Addition von einem bis vier Protonen, derart, daß die resultierenden Gebilde sich wie Pseudo-Atome der Elemente verhalten, die eine bis vier Stellen zu ihrer Rechten einnehmen.“

Gemäß dieser Regel erhält man als Pseudo-Atome von F : OH , NH_2 , CH_3 ; Pseudo-Atome des Ne sind: FH , OH_2 , NH_3 und CH_4 .

Die Werte der Ionisationspotentiale, die von Grimm für die Pseudo-Atome des Ne gebraucht wurden, sind: 21,5, 13,2, 11,1 und 9,5 Volt (vgl. Tab. I). Der Gang dieser Potentiale als Funktion der molekularen Refraktionen R_m und der Molekül-Durchmesser σ ist aus folgender Abbildung (Fig. 1) ersichtlich.

Tabelle I.

Ionisationspotentiale der Pseudo-Atome des Ne

Stoff	Volts	Autor ⁵⁾
Ne	21,5	Hertz, G.
H_2O	13,2	Mackay, C. A.
	13,0(?)	Foote u. Mohler
NH_3	11,1	Mackay
	9,5	Hughes, A. L. u. Dixon, A. A.
CH_4	14,6	Pietsch, E. u. Wilcke, G. ⁶⁾
	14,5	Hogness, T. R. u. Kvalnes, H. M. ⁷⁾
	14,5	Morris, I. C. ⁸⁾

1) H. D. Smyth, Proc. Roy. Soc., London (A), 105, 116, 1924.

2) V. Kondratjeff u. N. Semenoff, Zeitschr. f. Phys. 22, 1, 1924.

3) C. A. Mackay, Phys. Rev. 24, 327, 1924; Phil. Mag. 46, 828, 1923.

4) H. G. Grimm, Zeitschr. f. Elektroch. 31, 474, 1925.

5) J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. S. 162 u. 286, Berlin 1926.

6) Pietsch u. Wilcke, Zeitschr. f. Phys. 33, 342, 1927.

7) Hogness u. Kvalnes, Phys. Rev. (2), 32, 942, 1928.

8) Morris, Phys. Rev. 32, 456, 1928.

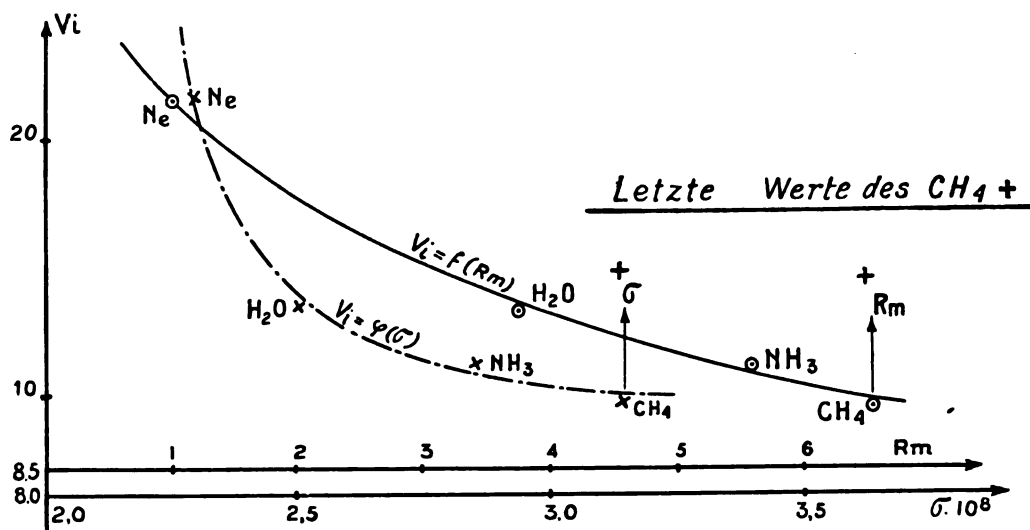


Fig. 1. Der Zusammenhang der Ionisierungs-Potentiale der Pseudo-Atome des Ne (nach Grimm) als Funktion von Molekularrefraktion R_m und Durchmesser σ . Wie ersichtlich, sind die neueren Werte von CH_4 mit den anderen nicht im Einklang.

In der Tab. I fügen wir Werte bei, die nach dem Erscheinen der Grimmschen Arbeit bekannt wurden, und die das Ionisationspotential von CH_4 betreffen. Diese Werte sind von verschiedenen Autoren erhalten worden, sind unter sich in Übereinstimmung und haben als Mittelwert: $V_i = 14,5 \pm 0,1$ Volt. Diese Werte sind abweichend von denjenigen durch die Grimmsche Theorie geforderten. Da die erwähnte Theorie von grundlegender Bedeutung ist und die anderen Werte experimenteller Arbeiten in Übereinstimmung mit ihr sind, erschien es uns von Wichtigkeit, die Ionisationspotentiale des Wassers und Ammoniaks wiederholt zu bestimmen.

2. Die Bestimmung des Ionisationspotentials von H_2O .

Die Versuchsmethode ist diejenige, die von Lenard¹⁾ angegeben wurde. Die verwendete Röhre ist in Fig. 2 wiedergegeben, f ist der Glühdraht aus Platin, der mit Oxyd überzogen ist.

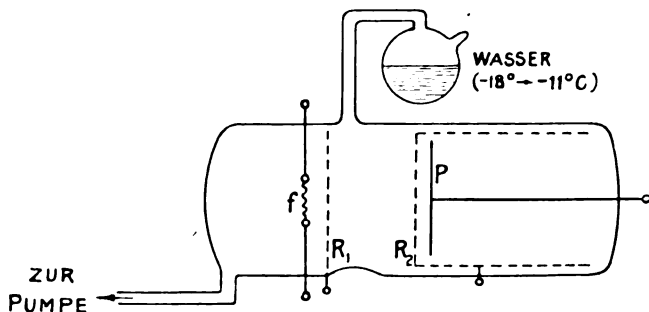


Fig. 2. Elektronenstoßröhre.

1) Compton u. Mohler, loc. cit., S. 6.

R_1 und R_2 sind zwei Gitter aus feinem Platindraht und P schließlich eine Platinplatte.

Die vom Glühdraht ausgehenden Elektronen werden durch ein veränderliches Potential (V_1) beschleunigt und zwar findet diese Beschleunigung zwischen f und R_1 statt. Innerhalb des von R_1 und R_2 bestimmten Gebietes finden die Stoßereignisse statt. An den zusammengelöteten Teilen R_2 und P liegt eine Verzögerungsspannung $V = -40$ Volt, die größer ist als die Spannung V_1 .

Die von uns verwandte Röhre hat zwei Gitter, weil sie auch zur Untersuchung der Anregungspotentiale benutzt werden soll. Zur Untersuchung der Ionisation verlöten wir das zweite Gitter mit der Platinplatte.

Alle Metallteile der Röhre sind, wie bereits bemerkt, aus Platin, so daß Kontaktpotentiale vermieden werden. Der Wasserdampf bewegt sich zwischen den beiden Gittern sehr rasch auf den Glühdraht zu, wegen des Destillations-effektes und wegen der während der Versuche im Betrieb befindlichen Pumpe. Letztere war mit der Röhre durch das Ende E über einen Rezipienten, der in Kohlensäureschnee tauchte (-78°), um das Eindringen von Quecksilberdämpfen in die Röhre zu verhindern, verbunden.

Die Versuchsanordnung ist durch Fig. 3 wiedergegeben. Das Galvanometer, nach Desprez-d'Arsonval, hat eine Empfindlichkeit von $0,5 \cdot 10^{-9}$ Amp. Um alle Potentiale genau messen zu können, ist es unerlässlich, daß die Isolation des gesamten Stromkreises sehr gut ist. Die Isolatoren, die die Drahtleitungen trugen, waren aus mit Schwefel überzogenen trockenen Holzpflocken hergestellt. Alle Unterbrecher und

Akkumulatoren standen auf guten Ebonitplatten und alle Drahtverbindungen wurden gelötet.

Für die Herstellung des Hochvakuums benutzten wir eine Quecksilber-Dampf-Strahlpumpe nach Langmuir, die eine Sauggeschwindigkeit

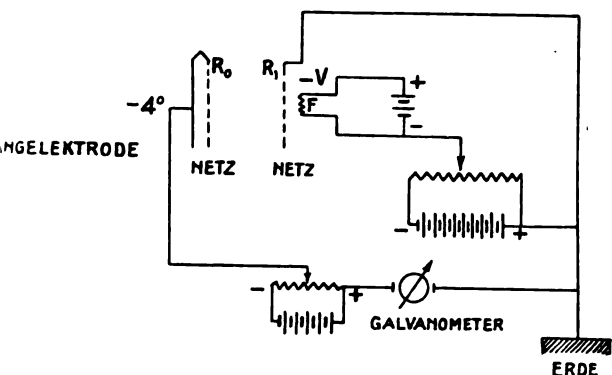


Fig. 3. Schaltungsschema.

von 10 Litern pro sek hat. Als Vorpumpe diente eine Quecksilber-Rotationspumpe nach Gaede der Firma Leybold.

Die Messungen. In der Fig. 4 geben wir zwei Kurven wieder, die einer Wassertemperatur von -17° und -11° entsprechen. Die Dampfspannung war daher 1,03 und 1,78 mm.

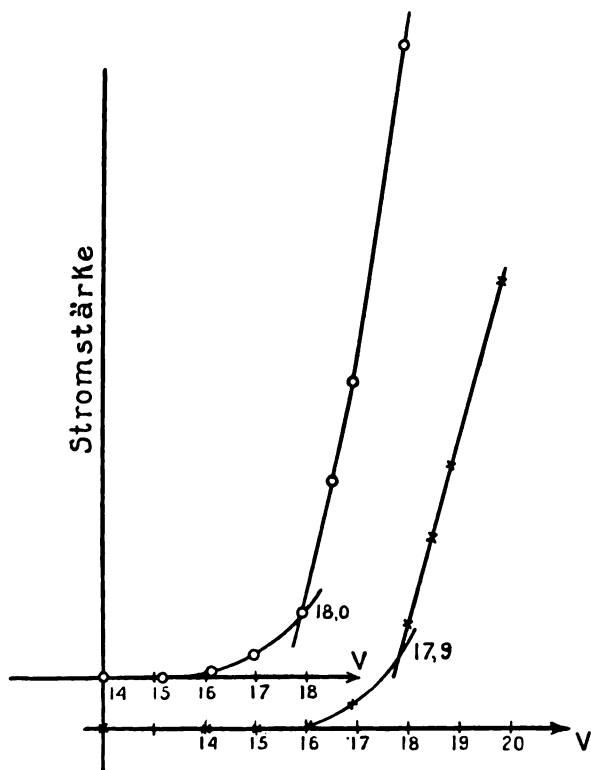


Fig. 4. Ionisierungskurven des H_2O -Dampfes nach der Lenardschen Methode.

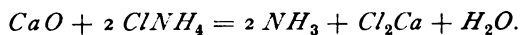
Bekanntlich rührt der erste konkave Teil der Ionisationskurve vom Photoeffekt des Lichtes her, das die angeregten Atome aussenden, und das um so mehr zunimmt, je mehr sich die Energie der Elektronen der der Ionisation entsprechenden Voltzahl nähert. Diese Strahlung, die im allgemeinen im tiefen Ultraviolett liegt, befreit Elektronen aus der Platte und bringt so einen Strom hervor, der im Galvanometer gemessen wird und der die gleiche Richtung hat wie derjenige, der von den positiven Ionen, die nach der Platte gelangen, gebildet wird. Für die in dem erwähnten Teil der Kurve bemerkbaren Abweichungen sind auch jene Elektronen verantwortlich zu machen, deren Austrittsgeschwindigkeit aus dem Glühdraht derart ist, daß sie, derjenigen der Elektronen, die das Potentialgefälle hervorbringen, superponiert, eine Geschwindigkeit ergeben, die der kritischen Ionisationsgeschwindigkeit gerade gleich, oder sogar größer ist.

Wenn man auch für kompliziertere Moleküle die Erscheinungen bei Atomen nicht ohne weiteres anwenden kann, so vermuten wir doch, daß auch in dem ersten Teil der erhaltenen Kurven ähnliche wenn nicht die gleichen Vorgänge zu erwarten sind, wie wir sie soeben beschrieben haben. Daraus geht aber hervor, daß man als Ionisationspotential jenen Punkt zu wählen hat, bei dem ein plötzlicher Anstieg des im Galvanometer gemessenen Stromes zu bemerken ist. Wie aus der ersten Kurve ersichtlich ist, liegt das gesuchte Potential bei 18,0; die zweite Kurve gibt das gesuchte Potential bereits bei 17,9 Volt. Der Fehler kann nicht größer als 0,5 Volt sein, wie wir weiter unten sehen werden.

Offenbar handelt es sich bei unseren Messungen um die Bildung des Ions H_2O^+ und die Befreiung eines Elektrons. Für diesen Fall wäre die Annahme verschiedener Autoren bestätigt, daß ein Molekül größere Anregungsenergien, als diejenigen der Dissoziation entsprechenden aufnehmen kann.

3. Bestimmung des Ionisationspotentials von NH_3 .

Vermittelt der gleichen Methode, aber mit etwas abgeänderter Röhre, wurde das Ammoniak untersucht. Die Herstellung desselben erfolgte unter Verwendung chemisch reiner Produkte von Merck. Der chemische Prozeß verlief nach folgender Gleichung:



Die gut gepulverten und gemischten Grundstoffe wurden in einem geschlossenen Rezipienten langsam erwärmt. Der Rezipient bestand aus sehr schwer schmelzbarem Glas. Vor seiner Ver-

wendung wurde das erhaltene Ammoniak zum Trocknen durch verschiedene Gefäße geleitet, die mit CaO beziehungsweise mit KOH gefüllt waren. Danach gelangte das so erhaltene Gas in ein Glasgefäß, das in flüssige Luft tauchte,

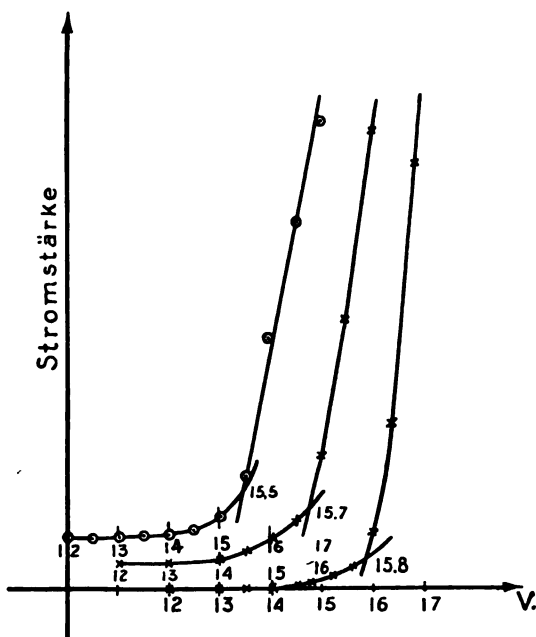


Fig. 5. Ionisierungskurven des NH_3 nach der Lenardschen Methode.

so daß Kondensation erfolgte. Das letztgenannte Gefäß stand mit der Versuchsröhre in Verbindung, von wo auch eine Verbindung mit der Luftpumpe ausging.

In der Fig. 5 geben wir drei der erhaltenen Ionisationskurven wieder. Die erhaltenen Potentiale sind danach 15,5, 15,7 und 15,8 Volt. Der aus den Resultaten von sieben Versuchsreihen

resultierende Mittelwert ist 15,7 Volt. Daß die verschiedenen Resultate doch noch einen Unterschied aufweisen, ist wohl einerseits durch die graphische Methode der Bestimmung des Punktes, an dem ein plötzliches Ansteigen der Kurve einsetzt, zu erklären und andererseits dem Umstande zuzuschreiben, daß die verschiedenen Kurven bei verschiedenen Temperaturen des Glühfadens aufgenommen wurden. Auf jeden Fall ist die erhaltene Differenz nicht größer als 0,5 Volt.

Um den notwendigen Korrektionsfaktor zu erhalten, der unter anderem auch durch die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen verursacht ist, bestimmen wir das Potential des Quecksilbers. Dieses resultiert als 10,0 Volt, was anzeigt, daß wir die erhaltenen Werte des Ammoniaks um 0,4 Volt vergrößern müssen. Wir erhalten somit als definitiven Wert 16,1 Volt $\pm$ 0,5.

4. Die für die Potentiale von Wasser und Ammoniak erhaltenen Werte und ihre Beziehung zum Grimmschen Gesetz.

Die Tab. II gibt die erhaltenen, beziehungsweise die bereits bekannten Werte der Ionisationspotentiale der Pseudo-Atome des Ne wieder und die Fig. 6, die der Fig. 1 entsprechenden Kurven, d. h. das Ionisationspotential V_i in Abhängigkeit von der Molekularrefraktion R_m und dem Molekulardurchmesser σ . Die Anpassung unserer

Tabelle II.

Stoff	Volts	Autor
Ne	21,5	Hertz, G.
H_2O	$18,0 \pm 0,5$	Grinfeld, R.
NH_3	$16,1 \pm 0,5$	Grinfeld, R.
CH_4	14,6	Pietsch, E. u. Wilcke, G.
	14,5	Morris, J. C.
	14,5	Hogness, T. R. u. Kvalnes, H. M.

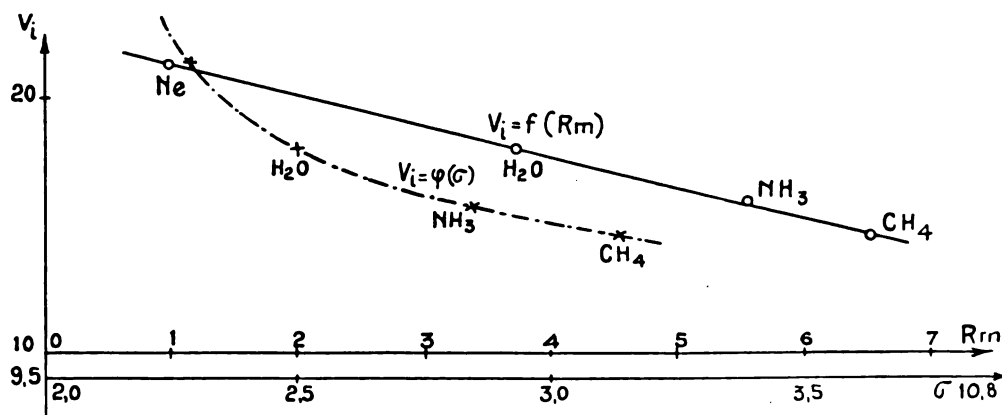


Fig. 6. Neuere Kurven, die den Zusammenhang der Ionisierungs-Potentiale der Pseudoatome des Ne als Funktion von R_m und σ wieder herstellen. Gebraucht sind: der von Grimm benutzte Wert für Ne , unsere Werte für H_2O und NH_3 und der vorher erwähnte Wert für CH_4 .

Werte an die, durch die bereits bekannten Werte von N_2 und CH_4 bestimmte, Grimmsche Kurve ist sehr gut.

5. Über einige Anregungspotentiale des Wasser-Moleküls.

Mit der gleichen Versuchsmethode haben wir unsere Untersuchungen fortgesetzt und Anregungspotentiale des Wassermoleküls bestimmt. Nach der Methode von Franck und Hertz¹⁾ haben wir die Apparatur wie folgt abgeändert:

a) Die Verbindung zwischen dem Gitter R_2 und der Platte P wurde gelöst, dagegen eine zwischen den beiden Gittern R_1 und R_2 hergestellt. Auf diese Art gelingt es, den in dem Raume $f-R_1$ beschleunigten Elektronen ein konstantes Potential aufzudrücken (Null in unserem Fall), so daß sie mit konstanter Geschwindigkeit gegen die Gasmoleküle auftreffen können, und damit die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes erhöhen und die Wirkung auf den Ausfall der Anregungskurve ändern.

Unterhalb des geringsten Anregungspotentials (Resonanzpotential), wirken sich die Stöße bekanntlich ohne Energiewechsel aus, so daß die Elektronen wegen ihrer kinetischen Energie, die sie in dem Raume $f-R_1$ erhalten, an die Platte gelangen können. Es entsteht daher in dem

Kreise des Galvanometers ein Strom, solange zwischen R_2 und P kein Verzögerungspotential vorhanden, das größer als das Beschleunigungspotential ist. Aus diesem Grunde erfolgt die folgende weitere Abänderung:

b) Anstatt der -40 Volt legen wir an die Platte ein kleines Potential, das kleiner als -2 Volt ist.

Die Spannung des Wasserdampfes wurde wie vorher verändert, und zwar zwischen 2 und 0,001 mm Quecksilberdruck, vermittelt des Kältegemisches aus Eis und Salz und Kohlen-säureschnee in Äther. Außerdem war die Vakuumpumpe ständig in Tätigkeit.

Im folgenden geben wir in der Fig. 7 zwei Kurven, die mit der Röhre, die wir zur Bestimmung des Ionisationspotentials verwendeten, erhalten sind; zwei andere Kurven wurden mit der anderen Röhre aufgenommen. Die beiden letzteren sind nur zwischen den Spannungen 5 und 8 Volt ermittelt.

In der Fig. 8 ist auch der Strom des Glühdrahtes angegeben, das Potential zwischen R_2 und P und die Dampfspannung p bei der Temperatur, mit der die Kurven aufgenommen wurden. Außerdem fügen wir die Ionisations- und Resonanzspannungen I und R des Wasserstoffs und Sauerstoffs bei¹⁾.

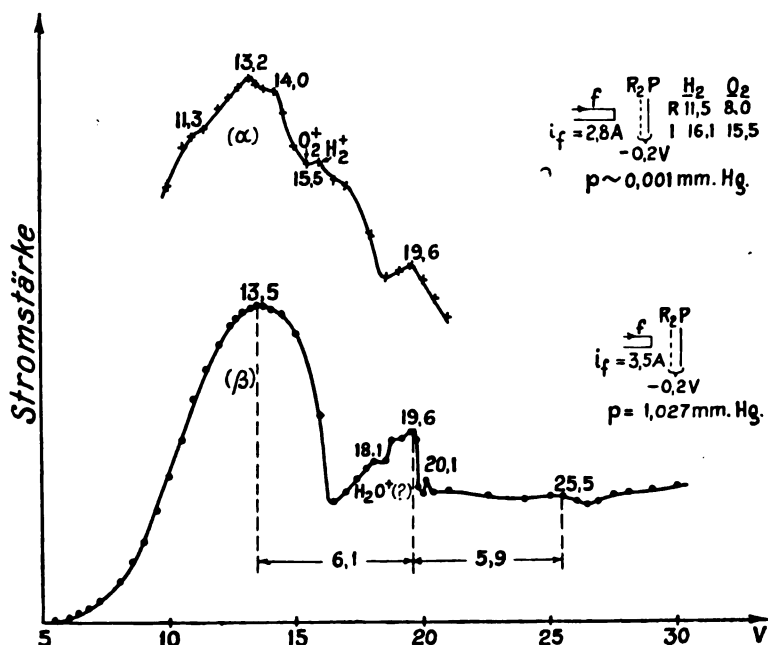


Fig. 7. Anregungspotentiale des Wassermoleküls. An der linken Seite sind: Dampfdruck p , Glühdrahtstrom i_f , Retardierungspotential zwischen Platte und zweitem Gitter und kritische Potentiale des H_2 und O_2 angegeben.

1) Franck u. Jordan, loc. cit., S. 71. Compton u. Mohler, loc. cit., S. 11.

2) Franck u. Jordan, loc. cit., S. 256 u. 274.

Diskussion. Bei der Kurve α fallen zwei Stellen besonders auf. Eine entspricht einer Spannung von 13,2 Volt und die andere einer solchen von 19,6 Volt (Unterschied: 6,4 Volt). Diese beiden Werte können nicht den kritischen Potentialen des Wasserstoffs oder Sauerstoffs entsprechen, die ebenfalls im Verlauf der Kurve angegeben sind. Außerdem erscheinen in der Kurve, allerdings nicht getrennt, zweifellos die Ionisationspotentiale des Wasser- und Sauerstoffs und das Resonanzpotential des Wasserstoffs, die wegen der Dissoziation des Wassers bei den hohen Temperaturen des Glühfadens vorhanden sein müssen.

Das Auftreten der kritischen Potentiale des Wasser- und Sauerstoffs dient dazu, die gegebenen Werte zu korrigieren, und wir leiten ab, daß der Gesamtfehler 0,1 bis 0,2 Volt nicht überschreitet. Daher können wir die aus der Kurve abgelesenen Werte als die richtigen annehmen.

In der Kurve β erscheinen die folgenden Potentiale in ausgezeichneter Form: 13,5, 19,6 und 25,5 Volt. Die entsprechenden Differenzen sind 6,1 und 5,9 Volt, was zu der Annahme berechtigt, daß ein um 6 Volt betragendes Potential vorhanden ist. Dieser Wert erscheint tatsächlich

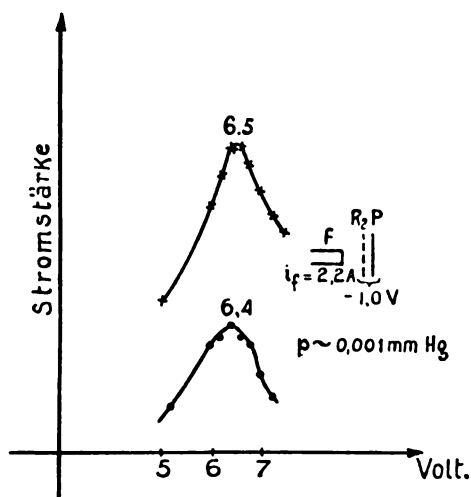


Fig. 8. Das niedrigste von uns gefundene Potential des Wassermoleküls (Resonanzpotential?).

in einigen Kurven, allerdings mit geringer Klarheit. Um diese Erscheinung näher zu untersuchen, haben wir eine weitere Röhre gebaut mit einem noch größeren Felde zwischen R_1 und R_2 . Wie aus der Fig. 8 erhellt, befindet sich tatsächlich ein kritisches Potential bei 6,4 Volt.

Aus diesem Grunde und demjenigen, daß wir nie ein kritisches Potential unterhalb 6 Volt erhalten haben, glauben wir, daß bei 6,2 Volt (als

Mittelwert) das Resonanzpotential des Wassers liegt.

Was den Wert von 13,2 Volt anbelangt, der mit den Werten von Mackay, Foote und Mohler übereinstimmt, so scheint er nicht einem Ionisationspotential des Wassers zu entsprechen, denn in diesem Falle hätte er bei unseren ersten Versuchen unterhalb von 18 Volt erscheinen müssen, da das geringere Potential naturgemäß zuerst erscheint. Wenn diese unsere Denkweise richtig ist, muß dieses Potential einer Anregung des Wassermoleküls entsprechen.

Wenn schließlich das Resonanzpotential des Wassers $6,2 \text{ Volt} \pm 0,2$ ist, so müßte die erste Linie des Linienspektrums des Wassers nach der Gleichung $e \cdot V = h \cdot \nu$ die Wellenlänge $\lambda_r = 1991 \text{ \AA.E.} \pm 95$ haben. Die der Grenze der fraglichen Serie entsprechende Wellenlängenzahl wäre bei $\lambda_r = 686 \text{ \AA.E.} \pm 20$ zu suchen.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. R. Loyarte unseren besten Dank aussprechen, sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, als auch für die stets bereitwillige Unterstützung.

Zusammenfassung.

a) Wir haben vermittelst der Lenardschen Versuchsmethode die Ionisationspotentiale der Moleküle H_2O und NH_3 bestimmt, und die Werte als $18,0 \text{ Volt} \pm 0,5$ und $16,1 \text{ Volt} \pm 0,5$ gefunden.

b) Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit denjenigen des Ne und CH_4 und ergeben somit eine Bestätigung für das Grimmsche Gesetz, wonach N_2O , NH_3 und CH_4 Pseudo-Atome des Ne sind.

c) Vermittelst der Methode von Franck und Hertz haben wir folgende Anregungspotentiale des Wassers gefunden: 6,4, 19,6, 25,5 und vielleicht auch 14,0 und 20,1 Volt. Wir vermuten, daß 6,4 das Resonanzpotential des Wassermoleküls ist.

La Plata, Instituto de Física de la Universidad, September 1929.

(Eingegangen 29. Oktober 1929.)

Thermodynamische Wärmeleitungstheorie.

Von Witold Jazyna (Jacyno).

Einleitung.

Erster Teil (Allgemeines).

- I. Thermodynamische Hauptsätze.
 1. Der erste Hauptsatz.
 2. Der zweite Hauptsatz.
- II. Thermodynamische Wärmestromgleichungen.
 1. Die allgemeine Form der Wärmestromgleichung.
 2. Umformung der Wärmestromgleichung.
 3. Physikalische Bedeutung der Fundamentalglieder.
 4. Zusammenhang mit den thermodynamischen Größen.

Zweiter Teil (Anwendungen).

- I. Anwendung auf umkehrbare Prozesse.
 1. Physikalische Umkehrbarkeitsgebiete.
 2. Umkehrbarkeitsbedingungen für wirkliche Körper.
 3. Besondere Fälle der umkehrbaren Prozesse (adiabatischer, isothermischer, isodynamischer und isochorischer Prozeß).
- II. Anwendung auf nicht umkehrbare Prozesse.
 1. Isothermische und adiabatische Prozesse.
 2. Der Irreversibilitätsgrad.
 3. Der Irreversibilitätsgrad bei Gasprozessen (Beispiel).
 4. Nicht umkehrbare „Kreisprozesse“. Schluß (Der verallgemeinerte Erhaltungssatz).

Einleitung.

Die von M. Fourier (1822) entwickelte Theorie der Wärmeleitung ist auf den materiellen Vorstellungen über die Natur der Wärme aufgebaut. Die Möglichkeit der gegenseitigen Verwandlung

Wärme $\rightleftharpoons$ Arbeit

wurde bei dieser Theorie nicht berücksichtigt, was auch dadurch entscheidend ist, daß die spezifische Wärme und äußere bzw. innere Leitfähigkeiten in dieser Theorie stets als konstant betrachtet sind. Seit R. Meyer (1842), H. von Helmholtz (1848), R. Clausius (1850) und L. Boltzmann (1868) entwickeln sich die gegenwärtigen mechanischen bzw. kinetischen Vorstellungen über die Natur der Wärme.

A. Einstein (1911), Louis de Broglie (1923) und Erwin Schrödinger (1926) haben die energetische Konzeption auch auf die Materie erstreckt.

Auch von dem Standpunkt der neuen reellen Thermodynamik, die neben dem Nernstschen (1906) noch das reziproke Theorem¹⁾ ein-

schließt, kann man die Materie von der Energie als abhängig ansehen. Falls wir uns nicht mit der dualistischen Weltanschauung begnügen wollen¹⁾, so müssen wir die folgende Frage stellen. Ist nun die Energie materiell oder Materie energetisch?

Für die Hauptsätze der Thermodynamik als allgemeine Prinzipien sind die beiden Möglichkeiten gleichwertig, nur die Maßsysteme und die entsprechenden äußeren mathematischen Formen können sich in beiden Fällen etwas unterscheiden.

Im folgenden werden einige Formen der beiden Hauptsätze in Verbindung mit den energetischen Vorstellungen der Materie erläutert, in Zusammenhang mit der Fourierschen Theorie der Wärmeleitung gebracht und zur Lösung einiger allgemeiner Umkehrbarkeits- bzw. Irreversibilitätsprobleme angewandt.

Erster Teil.

I. Thermodynamische Hauptsätze.

1. Der erste Hauptsatz. Schon die in den früheren Mitteilungen²⁾ benutzten Formen der thermodynamischen Hauptsätze fassen nicht ausschließlich die umkehrbaren Prozesse auf.

Bezeichnen wir bei einem Prozeß, der im allgemeinen unter Dissoziation und Reibung stattfindet, den elementaren Aufwand der Wärme

$$\begin{aligned}\Delta Q &= c_s dT = dU + A \Sigma \Delta W \\ &= [c_s + (c_s - c_\mu)] dT \\ &\quad + A [np_i dV + \Sigma \Delta W],\end{aligned}\quad (1)$$

der dem Arbeitskörper ohne Verluste von der äußeren Wärmequelle zugeführt ist, als äußeren thermodynamischen Wärmeaufwand, wo

$$\begin{aligned}dU &= [c_s dT + A np_i dV] + (c_s - c_\mu) dT \\ &= dU^m + dU^i = dU^T + dU^r,\end{aligned}\quad (2)$$

U^m die thermodynamische Molekularenergie, U^i die Atomenergie, U^T die innere thermodynamische Energie (vgl. Tabelle 1), d. h. die innere Energie (U), vermindert um die Materiewellenenergie (U^r), und

$$\Sigma \Delta W = p dV + \sum \frac{m_i w_i^2}{2}$$

die Gesamtarbeit, d. h. die Summe von der elementaren äußeren Arbeit und inneren Konvektionsstromarbeiten bzw. Reibungsarbeiten bedeuten. Es liegt sehr nahe zu schließen, daß die potentielle Atomenergie hauptsächlich von der Temperatur abhängt. Im allgemeinen

1) Zeitschr. f. Phys. 25, 133, 1924 u. a., besonders ibid. 37, 304, 1926.

1) Vgl. z. B. A. Sommerfeld (diese Zeitschr. 30, 8(6, 1929, Vortrag).

2) Zeitschr. f. Phys. 57, 341; 58, 429 und 436, 1929.

aber sind U^i und U^m keine Zustandsfunktionen und als solche darf man nur U , U^T und U^r betrachten, falls das Äquivalenzprinzip allgemeine Gültigkeit besitzt. Bei Störungen des Materiewellenzustandes können die Umwandlungen

Materie $\rightleftharpoons$ Energie

nicht notwendig mit Begleitung der Reibungsprozesse auftreten, infolgedessen können diese Prozesse auch umkehrbar vorgehen.

Tritt nun der Reibungsprozeß infolge von endlichen Temperatur- bzw. Druckdifferenzen ein, so entsteht im Innern der Körper die Reibungswärme ΔQ^r und somit ist der resultierende thermodynamische Wärmeaufwand gleich der Summe

$$\Delta Q + \Delta Q^r.$$

Bei der Formulierung und Anwendung des zweiten Hauptsatzes spielt der resultierende Wärmeaufwand eine ähnliche Rolle wie der gesamte thermodynamische beim ersten Hauptsatz (a. a. O.). Wollen wir im einzelnen die wirklichen (augenblicklichen) Übergangszustände betrachten, so dürfen wir das Arbeitsglied, das die innere molare Bewegungsenergie (Konvektion, Vibration usw.) darstellt, nicht als in die innere thermodynamische Energie umwandelbar betrachten, sondern als Teil der Gesamtarbeit beibehalten.

Mit Beendigung des Prozesses geht die molare Bewegungsenergie hauptsächlich in die molekulare Wärmebewegung („Wärme“) allmählich über und auf Kosten der inneren Teile der Gesamtarbeit wird die innere thermodynamische Energie um den äquivalenten Betrag vergrößert. Schließlich ist es möglich, für alle Prozesse sowohl für umkehrbare wie auch für nicht umkehrbare stets die Formel

$$\left. \begin{aligned} \Delta Q &= dU + A \sum \Delta W \\ \text{bzw.} \quad Q_{1-2} &= U_2 - U_1 + A W_{1-2} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

des ersten Hauptsatzes beizubehalten, wobei stets Q_{1-2} der äußere thermodynamische Wärmeaufwand und U die innere Energie

$$U = U^T + U^r$$

bedeuten. Nur der physikalische Inhalt des letzten Fundamentalgliedes $\sum \Delta W$ bzw. W_{1-2} muß in jedem besonderen Fall im einzelnen bestimmt werden. Der Umstand bedeutet nämlich einen wichtigen Vorteil, den die Clausiussche Form des ersten Hauptsatzes aufweist, und zwar bei Anwendungen mit großer Allgemeinheit der Problemstellung.

2. Der zweite Hauptsatz. Etwas anderes ist es mit dem zweiten Hauptsatz, dessen einfache Clausiussche Form nur durch die Un-

gleichung darstellbar ist. Dies ist schon deshalb verständlich, weil im allgemeinen beim nicht umkehrbaren Prozeß fast alle Zustandsparameter für den Körper selbst Bestimmtheit verlieren und in jedem besonderen Fall ist eine spezielle theoretische bzw. experimentelle Bestimmungsmethode nötig. Es ist aber möglich, auch bei nicht umkehrbaren Prozessen den zweiten Hauptsatz in Form einer Gleichung auszudrücken¹⁾. Mit Hilfe der schon erwähnten Begriffe kann man dazu in folgender Weise gelangen. Bezeichnen wir mit T_i die augenblickliche (örtliche) Temperatur für die Massenteilchen m_i der Körper. Falls für den Körper im Ganzen die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Q + \Delta Q^r}{\sum \frac{m_i (\Delta Q + \Delta Q^r)}{T_i}} &= \frac{\Delta Q}{\sum \frac{m_i \Delta Q}{T_i}} \\ &= \frac{\Delta Q^r}{\sum \frac{m_i \Delta Q^r}{T_i}} = \bar{T} \end{aligned} \quad (4)$$

erfüllt ist, bezeichnen wir die betrachtete Zustandsänderung als gleichmäßig irreversiblen Prozeß²⁾. Die Bedingungen (4) der gleichmäßigen Irreversibilität bestimmen eine mittlere Temperatur der Körper $\bar{T}$ und somit, falls wir

$$\left. \begin{aligned} dS^a &= \sum \frac{m_i \Delta Q}{T_i} \\ \text{und} \quad dS^r &= \sum \frac{m_i \Delta Q^r}{T_i} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

bzw. die äußere und innere elementare Entropieänderung nennen, erhalten wir für die gesamte Entropieänderung dS

$$dS = dS^a + dS^r$$

oder, wegen (4),

$$dS = \frac{\Delta Q + \Delta Q^r}{\bar{T}}. \quad (6)$$

Die Gleichung (6), in der ΔQ der äußere thermodynamische Wärmeaufwand und ΔQ^r die innere Reibungswärme bedeuten, stellt die differentiale Form des zweiten Hauptsatzes für den betrach-

1) In dieser Richtung sind die Versuche von de Donder, Kolossowski u. a. gemacht, sie weichen aber von der hier behandelten Darstellung im wesentlichen deutlich ab. [Vgl. N. A. Kolossowsky, Zeitschr. d. Phys.-Chem. Gesellsch. **60**, 1071, 1928 (7), russisch.]

2) Es ist wohl verständlich, daß die Bedingungen (4) für umkehrbare Prozesse zur Gleichheit

$$\bar{T} = T_i$$

mit Notwendigkeit führen.

teten Fall des gleichmäßig irreversiblen Prozesses dar¹⁾.

Somit ist die elementare Änderung der Entropie der Körper dem Verhältnis von dem resultierenden thermodynamischen Wärmeaufwande und der absoluten mittleren Temperatur gleich, gleichgültig, ob es sich um reversible oder irreversible Prozesse handelt, nur mit dem Unterschied, daß im letzten Falle entweder die experimentelle oder rechnerische Bestimmung der mittleren Temperatur noch übrig bleibt. Diese Auffassung der beiden Hauptsätze kann mit der wellentheoretischen Vorstellung über Materie und Energie in keinem Widerspruch stehen.

II. Thermodynamische Wärmestromgleichungen.

1. Die allgemeine Form der Wärmestromgleichung. Unter Berücksichtigung der Fourierschen Theorie der Wärmeleitung²⁾ haben wir³⁾

$$\int_1^2 c_s d\bar{T} = \int_1^2 K \nabla^2 T dx dy dz d\tau, \quad (7)$$

wobei $d\tau$ und K bzw. das Zeitelement und den Leitfähigkeitskoeffizienten der Körper bezeichnen,

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (8)$$

1) Der Übergang zu der Clausiusschen Form ist leicht durchführbar. Bezeichnen wir die Temperatur der Wärmequelle mit T , so haben wir zuerst

$$dS > \frac{\Delta Q}{T},$$

weil stets

$$\frac{\Delta Q'}{T} > 0$$

ist, und weiter à fortiori

$$dS > \frac{\Delta Q}{T},$$

was unabhängig von dem Verhältnis zwischen der Temperatur T und $\bar{T}$ gilt. In der Tat, auf Grund des Clausiusschen Postulats folgt, daß, wenn $T > \bar{T}$ ist, gleichzeitig $\Delta Q > 0$ sein muß, d. h. in diesem Falle ist der thermodynamische Wärmeaufwand positiv, falls aber $T < \bar{T}$ ist, so haben wir auch $\Delta Q < 0$, und dieser Wärmeaufwand erscheint negativ. Daraus ergeben sich ohne weiteres die üblichen Clausiusschen Formen des zweiten Hauptsatzes, nämlich

$$\Delta Q < T dS \quad \text{und} \quad \int \frac{\Delta Q}{T} < 0.$$

2) M. Fourier, *Théorie analytique de la chaleur*. Paris, 1822 (Didots Aufl.). Äußerst kurze Darstellung der Fourierschen Hauptidee siehe E. Mach, *Die Prinzipien der Wärmelehre*, Leipzig, 1900 (J. A. Barth 2. Aufl.).

3) Im folgenden werden die vielfachen Integrale zur Abkürzung der Schreibweise durch einfache ersetzt.

der Differentialparameter zweiter Ordnung, T die Temperatur der Körperteilchen (früher durch T_i bezeichnet) und

$$c_s = c_x - (c_s - c_\mu) - A \left(n p_i + \frac{\Sigma \Delta W}{\Delta T} \right) \quad (9)$$

die absolute spezifische Wärme ist, welche nur von dem Molekulargewichte m der Körper abhängt¹⁾, d. h.

$$c_s = f(m).$$

Differenziert man die Gleichung (7) nach τ , so erhält man:

$$\frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_s d\bar{T} = \int_1^2 K \nabla^2 T dV_i, \quad (10)$$

wobei $dV_i = dx dy dz$ das Volumenelement bedeutet.

Setzen wir zur Abkürzung

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x} \cdot K &= X \\ \frac{\partial T}{\partial y} \cdot K &= Y \\ \frac{\partial T}{\partial z} \cdot K &= Z \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

so folgt

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial x} &= K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial K}{\partial x} \\ \frac{\partial Y}{\partial y} &= K \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\partial K}{\partial y} \\ \frac{\partial Z}{\partial z} &= K \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\partial K}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (11')$$

und somit aus (10), mit Rücksicht auf (8),

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_s d\bar{T} &= \int_1^2 \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right) dV_i \\ &- \int_1^2 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial K}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\partial K}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\partial K}{\partial z} \right) dV_i. \end{aligned} \quad (12)$$

2. Umformung der Wärmestromgleichung. Das erste Volumenintegral

$$\int \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right) dV_i$$

auf der rechten Seite der Gleichung (12) kann man nach der Green-Gauss'schen Umbildungsmethode durch ein Oberflächenintegral

$$\int (AX + BY + CZ) d\omega$$

darstellen, wobei A, B, C die Richtungs-Cos

1) Zeitschr. f. Phys. 57, 341, 1929.

und $d\omega$ das Flächenelement bezeichnen. Mit Rücksicht auf (11) haben wir weiter

$$AX + BY + CZ = K \left(A \frac{\partial T}{\partial x} + B \frac{\partial T}{\partial y} + C \frac{\partial T}{\partial z} \right) = K \frac{dT}{dn}, \quad (13)$$

wo n die innere Normale zur Oberfläche der Körper bedeutet.

Das zweite Glied

$$\int \left(\frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial K}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\partial K}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\partial K}{\partial z} \right) dV_i$$

der rechten Seite der Gleichung (12) läßt sich mit Hilfe der folgenden Überlegungen umbilden.

Schneiden wir den Körper mit Hilfe der unendlich vielen zueinander unendlich nahe liegenden isoparametrischen Flächen, deren orthogonalen Abstand wir durch η bezeichnen. Dann können wir schreiben

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial K}{\partial x} &= \frac{\partial T}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial K}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 \\ \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\partial K}{\partial y} &= \frac{\partial T}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial K}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} \right)^2 \\ \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\partial K}{\partial z} &= \frac{\partial T}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial K}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

und folglich

$$\frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial K}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\partial K}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\partial K}{\partial z} = \frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial K}{\partial \eta}, \quad (15)$$

weil die Summe der Quadrate der Richtungs-Sec

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} \right)^2 = D$$

bezeichnet ist und η unter dem Integralzeichen nicht explizite eingeht, d. h. keine Änderung des Koordinatensystems auftritt. Die Größe

$$D \frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial K_i}{\partial \eta} = l_i \quad (15')$$

stellt die in der Volumeneinheit pro Zeiteinheit infolge der inneren Leitfähigkeitsänderung entstandene Wärmemenge dar.

Also aus (12) folgt:

$$\frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_s dT = - \int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega - \int_1^2 D \frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial K_i}{\partial \eta} dV_i, \quad (16)$$

oder, mit Rücksicht auf (9) und (15')

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \int_1^2 \left[c_x - c_r - A \left(n p_i \frac{dV}{dT} + \frac{\Sigma \Delta W}{\Delta T} \right) \right] d\bar{T} \\ = - \int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega - \int_1^2 l_i dV_i, \end{aligned} \quad (16')$$

wobei $c_z - c_\mu = c_r$ die innere relative spezi-

fische Wärme ist, oder auch

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_x d\bar{T} - \frac{d}{d\tau} \int_1^2 [c_r d\bar{T} + A(n p_i dV + \Sigma \Delta W)] \\ = \frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_s d\bar{T}, \end{aligned} \quad (17)$$

wobei K_a der äußere Leitfähigkeitskoeffizient bedeutet.

3. Physikalische Bedeutung der Fundamentalglieder. Jedes der beiden Glieder

$$\frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_x d\bar{T} \quad \text{bzw.} \quad - \int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega$$

drückt den äußeren Wärmestrom durch die ganze Oberfläche des Körpers in der Zeiteinheit $\frac{\Delta Q}{\Delta \tau}$, oder die äußere Wärmestromstärke aus, d. h.

$$- \int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega = \frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_x d\bar{T} = \frac{\Delta Q}{\Delta \tau}. \quad (18)$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite der Gleichung (16)

$$\int_1^2 D \frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial K_i}{\partial \eta} dV_i = \int_1^2 l_i dV_i$$

stellt die innere Wärmestromstärke dar, welche man als Ursache der Änderung des inneren Leitfähigkeitskoeffizienten K_i der Körper betrachten kann und andererseits läßt sich mit Hilfe von deren Änderung dieser Strom selbst beschreiben, somit

$$\begin{aligned} \int_1^2 D \frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial K_i}{\partial \eta} dV_i &= \frac{d}{d\tau} \int_1^2 [c_r d\bar{T} + A(n p_i dV + \Sigma \Delta W)] \\ &= \frac{dU^i}{d\tau} + \frac{A \Delta \Omega}{\Delta \tau}. \end{aligned} \quad (19)$$

Dabei stellen $\frac{dU^i}{d\tau}$ und $\frac{A \Delta \Omega}{\Delta \tau}$ bzw. die Änderungen der Atomenergie und die Summe von innerer potenzieller Energie und äußerer Gesamtarbeit dar.

4. Zusammenhang mit den thermodynamischen Größen. Nennen wir noch $\frac{dI}{d\tau}$ die gesamte Wärmestromstärke, d. h. die Stärke des Fourierschen Wärmestromes

$$\frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_s dT = \frac{dI}{d\tau}, \quad (20)$$

so erhalten wir aus (16), (18) und (19)

$$\frac{dI}{d\tau} = \frac{\Delta Q}{d\tau} - \frac{dU^i}{d\tau} - \frac{A \Delta \Omega}{\Delta \tau}, \quad (21)$$

oder

$$dI = \Delta Q - dU^i - A \Delta \Omega, \quad (22)$$

oder auch, wegen

$$\Delta \Omega = \sum \Delta W + n p_i dV$$

und aus (3)

$$\Delta Q - A \sum \Delta W = dU,$$

erhalten wir schließlich

$$\left. \begin{aligned} dI &= d(U - U^i) - A n p_i dV \\ dI &= dU^m - A n p_i dV, \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

wobei

$$U^m = U - U^i$$

die thermodynamische Molekularenergie bedeutet. Also der gesamte Wärmestrom ist der Differenz zwischen der Änderung der „molekularen“ thermodynamischen Energie U^m und inneren Arbeit (potenziellen Energie) gleich.

Aus der Gleichung (17) geht ohne weiteres

hervor, daß der Fouriersche Wärmestrom nur dann mit dem äußeren identisch ist, d. h.

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_s d\bar{T} &= \frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_x d\bar{T} \\ \text{oder} \\ d\zeta &= \Delta Q \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

ist, falls der innere Wärmestrom verschwindet, d. h.

$$\int_1^2 l_i dV_i = 0,$$

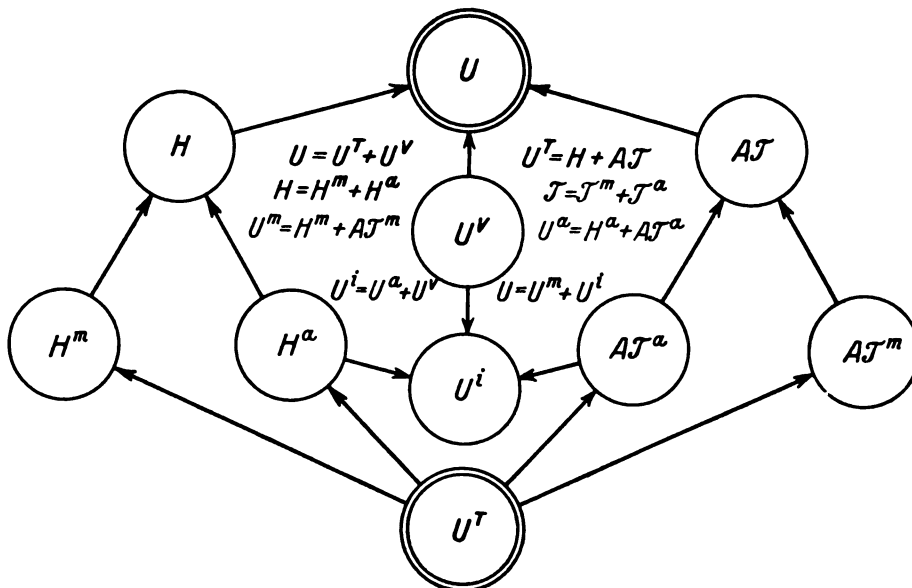
oder

$$c_s d\bar{T} + A (n p_i dV + \sum \Delta W) = 0$$

ist, was wirklich für feste Körper wenigstens in erster Annäherung zutrifft.

Die Gleichungen (16), (16'), (18) und (23) bestimmen alle möglichen thermomechanischen Änderungen der Körper bei gleichmäßig irreversiblen Vorgängen einschließlich der Wärmeleitungsprozesse und lassen viele Anwendungen zu.

Schematische Tabelle für innere Energie.



U innere Energie

U^T innere thermodynamische Energie.

U^v die Materiewellenenergie.

U^i die Atomenergie.

U^a thermodynamische Atomenergie; T^m molekulare kinetische Energie; U^m thermod. Molekularenergie (kinetische Molekularenergie)

T^a atomare kinetische Energie. (kinetische Atomenergie)

H innere potentielle Energie.

H^m molekulare potentielle Energie. (potentielle Molekularenergie)

H^a atomare potentielle Energie. (potentielle Atomenergie)

T innere kinetische Energie.

Zweiter Teil.

I. Anwendung auf umkehrbare Prozesse.

1. Physikalische Umkehrbarkeitsgebiete. Wenden wir nun die früher erhaltenen Gleichungen

$$\int_1^2 c_s d\bar{T} = \int_1^2 K \nabla^2 T dV_i d\tau, \quad (7)$$

$$\frac{dI}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_s d\bar{T} = - \int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega \quad (16)$$

$$- \int_1^2 D \frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial K_i}{\partial \eta} dV_i,$$

$$\frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_s d\bar{T} = - \int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega, \quad (18)$$

$$\frac{d}{d\tau} \int_1^2 [c_s d\bar{T} + A(n p_i dV + \sum \Delta W)] = \int_1^2 l_i dV_i \quad (19)$$

und

$$dI = d(U - U^i) - A n p_i dV = dU^m - A n p_i dV \quad (23)$$

zuerst auf umkehrbare Prozesse an. Bei diesen Prozessen, als Gleichgewichtsprozessen, muß notwendig

$$\nabla^2 T = 0 \quad \text{und} \quad \sum \Delta W = p dV$$

sein. Also aus (7) geht hervor, daß drei Fälle möglich sind, damit der absolute Wärmearaufwand

$$\int_1^2 c_s d\bar{T}$$

nicht gegen Null konvergiert:

- a) $K = \infty$ Körper mit unendlich großer Leitfähigkeit (physikalische Fiktion),
- b) $V = \infty$ Körper im Zustande des permanenten Gleichgewichtes,
- c) $\tau = \infty$ Körper bei unendlicher Wirkungszeitdauer (Gebiet der wirklichen Körper).

Bei den üblich betrachteten Fällen erhält nur das Gebiet c) die praktisch wichtige Rolle, obwohl auch die Fälle a) und b) bei thermodynamischer Beschreibung der Körperzustände nicht ohne Bedeutung sind.

2. Umkehrbarkeitsbedingungen für wirkliche Körper. Betrachten wir den Fall c),

so erhalten wir aus (16), (18), (19) und (23)¹⁾

$$\frac{dI}{d\tau} \cong 0,$$

$$\int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega \cong 0, \quad (25)$$

$$\int_1^2 D \frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial K_i}{\partial \eta} dV_i \cong 0 \quad (26)$$

und

$$dI \neq 0,$$

d. h. die innere, äußere und folglich auch die gesamte Stromstärke müssen unendlich klein oder Null sein, der Gesamtstrom dagegen kann von Null verschiedene Werte annehmen, weil hier die Wirkungszeitdauer unendlich groß sein kann.

Die Gleichungen (25) und (26) stellen nämlich für den betrachteten Fall die gesuchten Umkehrbarkeitsbedingungen dar. Aus der Gleichung (25) und (26) folgt weiter

$$K_a \frac{dT}{dn} \cong 0$$

und

$$\frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial K_i}{\partial \eta} \cong 0.$$

Da im allgemeinen der äußere Leitfähigkeitskoeffizient K_a nicht unendlich klein ist, so muß notwendig

$$\frac{dT}{dn} \cong 0 \quad (25')$$

und ebenfalls

$$\frac{\partial T}{\partial \eta} \cong 0, \quad (26')$$

weil D keineswegs gleich Null werden kann und im allgemeinen die innere Leitfähigkeit bei willkürlicher Wahl der isoparametrischen Fläche wohl von Fläche zu Fläche sich ändern kann.

Die Gleichungen (25') und (26') drücken die bekannte Hauptbedingung der Umkehrbarkeit aus

$$T \cong \bar{T}, \quad (27)$$

welche bei der üblichen Betrachtungsweise sich aus den Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichtes ergibt.

3. Besondere Fälle der umkehrbaren Prozesse. a) Adiabatischer Prozeß. Es wird im folgenden dieser Prozeß mit Hilfe der Bedingung

$$\Delta Q = 0 \quad \text{bzw.} \quad c_x = 0 \quad (28)$$

1) Im folgenden wird mit Hilfe $\cong$ stets die Bedingung: „gleich Null bzw. unendlich klein“ bezeichnet.

bestimmt, somit aus (18)

$$\int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega = 0 \quad (29)$$

und folglich aus (16)

$$\frac{dI}{d\tau} = - \int_1^2 l_i dV_i, \quad (30)$$

d. h. der äußere Wärmestrom ist streng gleich Null, deshalb besteht der Fouriersche Strom bloß aus dem inneren Wärmestrome (19), welcher auf Kosten der Atomenergie, molekularen potentiellen Energie und besonders äußeren Arbeit entsteht. Die Gleichung (29) wird nur dann streng erfüllt, falls entweder die äußere Leitfähigkeit gleich Null wäre

$$K_a = 0, \quad (31)$$

d. h. der Körper wird mit Hilfe einer „adiabatischen“ Hülle nach außen isoliert, oder die Wirkungszeitdauer konvergiert gegen Null, d. h.

$$\tau_2 - \tau_1 = 0, \quad (32)$$

welcher Schluß aus der Gleichung (18) unter Bedingung $c_x = 0$ leicht ableitbar ist. Die erhaltene Folgerung, die für nichtumkehrbare adiabatische Prozesse eine besondere Bedeutung erhält, ist für diese Theorie charakteristisch und aus der reinen Thermodynamik nicht ableitbar (a. a. O. I, II, Ende).

b) Isothermischer Prozeß. Wir haben stets

$$T = \bar{T} = \text{const.}, \text{ bzw. } dT = d\bar{T} = 0, \quad (33)$$

dagegen

$$c_x = \infty.$$

Also aus (16) wegen $c_x \neq \infty$ ergibt sich

$$\frac{dI}{d\tau} = 0$$

und folglich

$$\int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega = - \int_1^2 D \frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{dK_i}{\partial \eta} dV_i, \quad (34)$$

d. h. die inneren und äußeren Ströme sind dem absoluten Betrage nach einander gleich, aber entgegengerichtet. Aus der Gleichung (19) folgt, mit Rücksicht auf (24),

$$\int_1^2 D \frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial K_i}{\partial \eta} dV_i = \frac{d}{d\tau} \int_1^2 A (np_i + p) dV, \quad (35)$$

weil im allgemeinen $c_x \neq \infty$ ist. Damit ist es möglich beim isothermischen Prozeß den Mechanismus der Verwandlung sich so vorzustellen, daß

infolge der Änderung der äußeren mechanischen Bedingungen zuerst der innere Wärmestrom entsteht und danach infolge dieses Stromes der äußere Wärmestrom erscheint. Endlich erhalten wir aus (23), wegen $dI \neq 0$, auch

$$dU^m = Anp_i dV + dI,$$

oder nach Addition von dU^i auf beiden Seiten

$$dU = Anp_i dV + dI + dU^i.$$

Differenziert nach V bei $T = \text{const.}$, so wird

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial U^i}{\partial V} \right)_T + Anp_i,$$

wobei

$$Anp_i = I$$

und ¹⁾

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial U^i}{\partial V} \right)_T = C(\Gamma) \quad (36)$$

oder auch mit Rücksicht auf (22)

$$C(\Gamma) = I_T - A(np_i + p).$$

Für Körper mit $C_v = f(T)$ muß

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial U^i}{\partial V} \right)_T$$

und auf Grund des reziproken Theorems²⁾ ebenfalls

$$p_i = 0$$

sein, was wenigstens für Wasserdampf reiche Bestätigungen findet.

c) Isodynamischer Prozeß. Im betrachteten Fall haben wir

$$dU = 0 \text{ bzw. } dU^m = -dU^i$$

und somit aus (23) im allgemeinen

$$dI = -dU^i - Anp_i dV. \quad (37)$$

Nur in dem Fall, daß auch

$$dU^i = 0 \text{ bzw. } dU^m = 0,$$

erfolgt die Änderung der inneren potentiellen Energie nur auf Kosten des Fourierschen Wärmestromes („Reststromes“). Der qualitative Unterschied zwischen kondensierten Zuständen und Gasen mit verschwindend kleinem Reststrom kann quantitativ durch die Größe dieses Stromes beim isodynamischen Prozeß gekennzeichnet werden.

1) A. a. O. vgl. Zeitschr. f. Phys. 30, 376, 1924.

2) Falls im allgemeinen vorausgesetzt ist, daß U^i nicht nur von der Temperatur allein abhängt, sondern noch z. B. vom Volumen u. dgl.

3) l. c.

d) Isochorischer Prozeß. Aus den Gleichungen (17), (18), (19) und (23) erhält man bzw.

$$\frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_v d\bar{T} - \frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_r d\bar{T} = \frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_s d\bar{T}, \quad (38)$$

$$\frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_v dT = - \int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega, \quad (39)$$

$$\frac{d}{d\tau} \int_1^2 c_r d\bar{T} = \int_1^2 l_i dV_i \quad (40)$$

und

$$dI = dU^m, \quad (41)$$

d. h. die Fouriersche Wärmestromänderung bei konstantem Volumen ist der Änderung der thermodynamischen Molekularenergie gleich und nur unter der Bedingung

$$c_r = 0 \text{ bzw. } dU^i = 0$$

mit der äußeren Stromänderung identisch.

II. Anwendung auf nicht umkehrbare Prozesse.

1. Isothermische und adiabatische Prozesse. Bei irreversiblen Zustandsänderungen ist

$$\nabla^2 T \neq 0 \text{ und } \sum \Delta W \neq p dv,$$

also kann der absolute Wärmearbeitsaufwand auch bei endlicher Wirkungszeitdauer

$$\tau = \tau_2 - \tau_1$$

keine Nullwerte annehmen.

Im allgemeinen haben wir bei diesen Prozessen

$$K_a \frac{dT}{dn} \neq 0$$

und

$$\frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial K_i}{\partial \eta} \neq 0,$$

weil man die Temperatur der Körper in dem Fall weder nach Ort noch nach Zeit als konstant ansehen kann.

Der „isothermische“ irreversible Prozeß kann streng genommen nur im Mittel nach der Zeit nicht aber nach dem Ort wirklich isotherm sein, weil die mit der Wärmequelle im unmittelbaren Wärmearbeitsaustausch befindlichen Körperteilchen notwendig eine von den übrigen fernerliegenden bedeutend verschiedene Temperatur haben.

Somit sind überhaupt die äußere, ja auch die innere Wärmestromstärke nicht gleich Null, d. h.

$$\int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega \neq 0$$

und

$$\int_1^2 l_i dV_i \neq 0.$$

Der innere Wärmestrom verschwindet nur in dem besonderen Fall, daß die innere Leitfähigkeit als unveränderlich angesehen werden kann, d. h. falls

$$\frac{\partial K_i}{\partial \eta} = 0 \quad (42)$$

ist.

Bei dem adiabatischen Prozeß dagegen ist der äußere Wärmestrom

$$\int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega = 0 \quad (29)$$

und die innere Reibungswärme dient zur Vergrößerung der inneren Wärmeströme. Die Erfahrung lehrt, daß die Bedingung (29) des realen adiabatischen Prozesses nur bei sehr kleiner Wirkungszeitdauer erfüllbar ist. Aus der Gleichung

$$\int_1^2 c_x d\bar{T} = \int_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega d\tau = 0,$$

wobei

$$\frac{dT}{dn} \neq 0 \text{ und } K_a \neq 0$$

sind, geht hervor, daß hier die Integrationsgrenzen τ_1 und τ_2 notwendig der Bedingung

$$\tau_2 - \tau_1 \simeq 0 \quad (43)$$

unterworfen sind, was beim umkehrbaren adiabatischen Prozeß ebenfalls geschehen kann, aber nicht notwendig ist (vgl. 3 [a]). In dem Fall kann man für die Einzelteilchen der Körper den Prozeß als adiabatischen Prozeß betrachten, obgleich die Leitfähigkeit nicht Null ist und zwischen ihnen keine isolierenden Umhüllungen existieren. Das ist der Fall des Schallausbreitungsprozesses in Luft, der von Newton (1700) irrtümlich als isothermischer und bekanntlich erst seit Laplace (1800) als wirklich adiabatischer Prozeß betrachtet wurde. Auf dieser Eigentümlichkeit der rasch verlaufenden Prozesse sind auch

die berühmten c_p -Bestimmungen nach der Ausfluß- und Schallgeschwindigkeitsmethode von Clément und Desormes, Röntgen, Laplace, Kundt, Campbell u. a. begründet.

2. Der Irreversibilitätsgrad. Bei nicht umkehrbaren Vorgängen entsteht auf Kosten der äußeren Arbeit die molare Bewegung der Körperteilchen, welche allmählich in die innere

Reibungswärme übergeht. Es können noch die nichtumkehrbaren Änderungen der Atomenergie sowie auch der chemischen Energie hervortreten.

In diesen beiden Fällen kann man den „Irreversibilitätsgrad“ des Prozesses mit Rücksicht auf (15') folgendermaßen ausdrücken

$$\zeta = \frac{\int_1^2 l_i dV_i d\tau - A(n p_i + p) dV}{\int_1^2 l_i dV d\tau} \quad (44)$$

$$= 1 - \frac{A(n p_i + p) dV}{\int_1^2 l_i dV_i d\tau},$$

wobei $p dV$ die wirkliche äußere Arbeit bedeutet und $dV \neq 0$ ist¹⁾. Bei Gasen ($n p_i = 0$), falls $C_r = 0$ ist, ergibt sich aus (44)

$$\zeta_g = \frac{\sum \Delta W - p dV}{\sum \Delta W} = 1 - \frac{p dV}{\sum \Delta W}. \quad (45)$$

Aus den Formeln (44) und (45) folgt, daß nur bei Prozessen, welche ohne Verlust von äußerer Arbeit stattfinden, wobei schließlich keine Reibung entsteht, d. h. wo

$$\sum \Delta W = p dV$$

ist, der Irreversibilitätsgrad verschwinden kann. Falls entweder in (44)

$$A(n p_i + p) dV = 0$$

oder in (45)

$$p dV = 0$$

ist, ergibt sich bzw. $\zeta = 1$ oder $\zeta_g = 1$, d. h. der Prozeß ist von vollständiger Irreversibilität begleitet (für Gase z. B. beim Jouleschen Versuche).

3. Der Irreversibilitätsgrad bei Gasprozessen. Nehmen wir an, daß bei Gasen die innere Leitfähigkeit der Konvektionsstromgeschwindigkeit w_i proportional ist, d. h.

$$K_i = a w_i = a \frac{d\eta}{d\tau},$$

wobei $a = f(\tau)$ ist und die Fläche mit gleichen Geschwindigkeiten der Körperteilchen als isoparametrische Fläche vorausgesetzt ist. Man erhält zuerst

$$\frac{\partial K_i}{\partial \eta} = \frac{d\eta}{d\tau} \frac{da}{d\eta} = \frac{da}{d\tau} = f'(\tau) = f'(\eta) \frac{d\eta}{d\tau};$$

1) Hier kann auch, besonders beim isochorischen Prozeß, Diffusion und dgl. die schöne und allgemeine statistische Betrachtungsweise von Smoluchowski eine Anwendung finden. Vgl. dazu Physik. Zeitschr. 17, 557 und 585, 1916.

also

$$\int_1^2 l_i dV_i d\tau = \int_1^2 D \frac{\partial T}{\partial \tau} f'(\eta) dV_i d\tau, \quad (46)$$

wobei

$$D \frac{\partial T}{\partial \tau} f'(\eta) = l_i$$

die in Volumeneinheit in der Zeiteinheit entstandene Wärmemenge bedeutet. Bei vollständig irreversiblen adiabatischen Prozeß ist diese Größe der Konvektionsenergie

$$A \sum \frac{m_i w_i^2}{2}$$

gleich, und die letztere auf Kosten der nach außen nicht abgegebenen Arbeit

$$c_v(T_1 - T_2) = \frac{AR}{k-1}(T_1 - T_2)$$

erfolgt. Somit ist in dem betrachteten Fall

$$\int_1^2 l_i dV_i d\tau = c_v(T_1 - T_2). \quad (47)$$

Falls die adiabatische Arbeit (47) teilweise nach

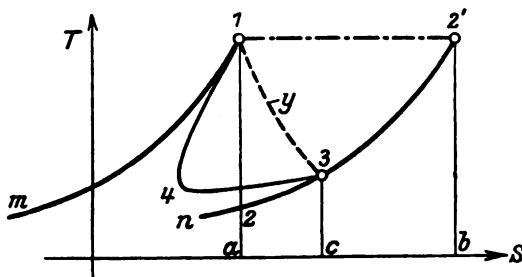


Fig. 1.

außen abgegeben ist, z. B. nach einer Arbeitskurve 1—4—3 (Fig. 1), erhalten wir den Irreversibilitätsgrad ζ mit Rücksicht auf (45) aus der Gleichung

$$\zeta = \frac{\text{Fläche } (1-2-3-4-1)}{\text{Fläche } (m-1-2-n)} \quad (48)$$

$$= \frac{\text{Fl } (a-2-3-c)}{\text{Fl } (a-2-2'-b)},$$

oder

$$\zeta = \frac{\varrho^k - \varrho^y - 1}{\varrho^{k-1} - 1}, \quad (49)$$

wobei $\varrho = \frac{V_2}{V_1}$ und y der Exponent der „statischen“ Polytrope 1—3 bedeuten. Falls der Irreversibilitätsgrad Σ gegeben ist, so kann man

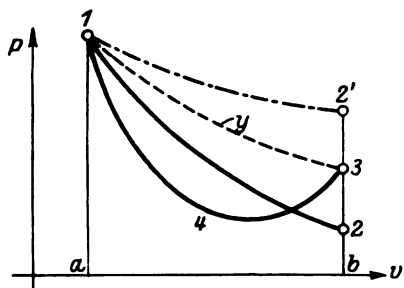


Fig. 2.

aus (49) den Exponent γ berechnen, nämlich

$$\gamma = k - \frac{\lg [1 + \varrho (\varrho^{k-1} - 1)]}{\lg \varrho}, \quad (50)$$

wobei $k = \frac{c_p}{c_v}$ ist.

Die Fläche 1-2-3-4-1 (in der Fig. 2) ist der Differenz zwischen der maximalen und wirklichen adiabatischen Arbeit gleich, d. h.

$$\text{Fl} (1-2-3-4-1) = \text{Fl} (a-1-2-b) - \text{Fl} (a-1-4-3-b);$$

somit muß auch in der Gleichung (48) die Fläche (1-2-3-4-1) als algebraische Summe der positiven und negativen Flächenelemente betrachtet werden. Auf Grund des Erhaltens-

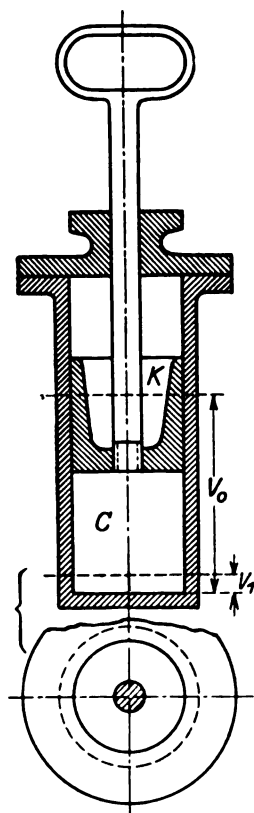


Fig. 3.

satzes, falls wir annehmen, daß

$$c_r = 0$$

ist, muß notwendig (Fig. 1)

$$\text{Fl} (1-2-3-4-1) = \text{Fl} (a-2-3-c)$$

sein.

Also ist der nichtumkehrbare adiabatische Prozeß mit Hilfe der zwei Linien 1-4-3 und 1-3 darstellbar. Die Linie 1-4-3 gibt nämlich die indizierte oder dynamische Beschreibung der wirklichen Volumen-Druckänderungen, dagegen 1-3 stellt die Endzustände (Gleichgewichtszustände) des fiktiven Prozesses mit nur den Punkten 1 und 3 als reellen Zuständen dar.

Nehmen wir nun ein Beispiel, um die oben erwähnten Begriffe zu konkretisieren.

Beispiel. In einem Zylinder C (Fig. 3) kann der Kolben K Pendelbewegungen zwischen den Volumina V_0 und V_1 in solcher Weise ausführen, daß die Bewegung von V_0 bis V_1 eine adiabatische umkehrbare Kompression der im Zylinder erhaltenen Luftmenge verursacht, dagegen die Bewegung des Kolbens nach oben von

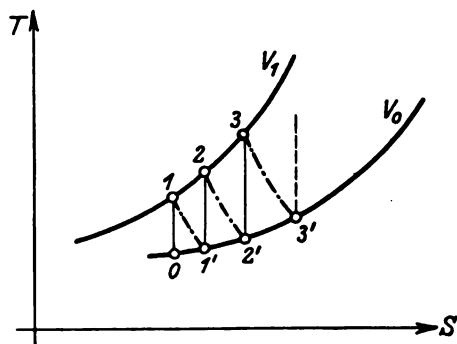


Fig. 4.

V_1 bis V_0 eine irreversible adiabatische Ausdehnung mit dem Irreversibilitätsgrad ϱ hervorruft. Es sei die Zahl der zur Erhöhung der Temperatur von T_0 bis T_z^0 abs. nötigen Pendelbewegungen zu berechnen. Die äußere Wärmeleitung wird vernachlässigt.

Nach einfachen Berechnungen erhalten wir die Temperaturen in den Punkten 1, 2, 3...

$$T_z = T_0 \varrho^{z(k-\gamma)+\gamma-1}$$

und in den Punkten 1', 2', 3', ...

$$T_{z'} = T_0 \varrho^{z(k-\gamma)},$$

wobei z die Zahl der Pendelbewegungen und

$\varrho = \frac{V_0}{V_1}$ ist, oder mit Rücksicht auf (50)

$$k - \gamma = \frac{\lg [1 + \varrho (\varrho^{k-1} - 1)]}{\lg \varrho};$$

somit bzw.,

$$T_s = T_0 \varrho^{k-1} \varrho^{\frac{(z-1) \lg [1 + \varrho (\varrho^{k-1} - 1)]}{\lg \varrho}} \quad (51)$$

$$= T_0 \varrho^{k-1} \varrho^{\frac{z-1}{a \lg \varrho}}$$

und

$$T_{s'} = T_0 \varrho^{\frac{z' \lg [1 + \varrho (\varrho^{k-1} - 1)]}{\lg \varrho}} = T_0 \varrho^{\frac{z'}{a \lg \varrho}}, \quad (52)$$

wobei $\lg [1 + \varrho (\varrho^{k-1} - 1)] = \frac{1}{a}$ gesetzt ist.

Also aus (51) und (52) ergibt sich

$$z = a \lg \frac{x}{\varrho^{k-1}} + 1 \quad (53)$$

und

$$z' = a \lg x, \quad (54)$$

wobei $\frac{T_s}{T_0} = x$ ist.

Aus den letzten Gleichungen folgt, daß bei gegebenem Irreversibilitätsgrad ϱ Temperatur und Volumen auf die Zahl z der Kolbenbewegungen im entgegengesetzten Sinn wirken. Falls z. B. $\frac{T_s}{T_0} = 10$, $\varrho = \frac{V_0}{V_1} = 10$ und $k = 1,4$, so erhalten wir für verschiedene Irreversibilitätsgrade ϱ die Zahl der nötigen Pendelungen des Kolbens nach der folgenden Tabelle.

ϱ	$1 + \varrho (10^{0,4} - 1)$	$z' = a$	$z = 0,6a + 1$
1	2,51	von 2 bis 3	von 2 bis 3
0,7	2,06	„ 2 „ 3	„ 2 „ 3
0,5	1,75 ₈	„ 4 „ 5	„ 3 „ 4
0,3	1,45	„ 6 „ 7	„ 4 „ 5
0,1	1,15	„ 16 „ 17	„ 10 „ 11
0,01	1,01 ₅	„ ≈ 161	„ 97 „ 98
0	1,00	+ ∞	+ ∞

Also ist im betrachteten Fall der thermische Effekt nur eine Folge der Irreversibilität ausschließlich und bei $\varrho = 0$ tritt kein Wärmeeffekt auf.

4. Nicht umkehrbare Kreisprozesse. Beim Kreisprozeß ging der Körper in den Anfangszustand zurück. Dabei müssen die Änderungen aller Zustandsgrößen nach Beendigung des Kreisprozesses gleich Null sein.

Man erhält zuerst aus (7) durch zyklische Integration (bzw. Summierung)

$$\oint_1^2 K_a \nabla^2 T dV_i d\tau = 0, \quad (55)$$

d. h. der Fouriersche Wärmestrom ist entweder stets gleich Null oder erleidet infolge des Kreisprozesses periodische Änderungen;

somit aus (16) ähnlicherweise

$$\oint_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega d\tau = \oint_1^2 D \frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial K_i}{\partial \eta} dV_i d\tau \quad (56)$$

und daher bzw. aus (23) und (19)

$$U_2^i - U_1^i = -A n \oint p_i dV \quad (57)$$

und mit Weglassen der inneren Summierungszeichen

$$\oint_1^2 K_a \frac{dT}{dn} d\omega d\tau = \oint_1^2 l_i dV_i d\tau = A \oint \Delta W. \quad (58)$$

Also beim Kreisprozeß ist der äußere Wärmestrom mit dem thermodynamischen Wärmeeinwand identisch, d. h. die äußere Arbeit des Kreisprozesses entsteht auf Kosten des äußeren Wärmestromes. Der innere Wärmestrom spielt hier, wie beim isothermischen Prozeß (vgl. I 3b), die Rolle eines vermittelnden Übergangsgliedes, was aus der Gleichung (58) unmittelbar hervorgeht.

Keiner der sogenannten „wirklichen Kreisprozesse“ genügt den letztgenannten Bedingungen, weil diese thermodynamisch-ungeschlossenen Zustandsänderungen keine Kreisprozesse im strengen Sinn darstellen.

Bei den Arbeitsprozessen, die z. B. in Gas- und Ölmotoren verwirklicht sind, erfolgt die äußere Arbeit auf Kosten der Atomenergie der Verbrennungsstoffe entweder unter Bedingungen des adiabatischen Prozesses oder sogar mit negativen äußeren Wärmeeinwand.

Das Verbrennungsgemisch erhält von außen keine Wärmemenge. Vielmehr verliert es selbst beim Verbrennungsprozesse infolge der Leitung und Strahlung beträchtliche Teile der entwickelten Verbrennungswärme.

Der reelle Arbeitsprozeß¹⁾ entwickelt sich also nach der Gleichung

$$\Delta Q + \Delta Q^i = dU^m + A \Sigma \Delta W, \quad (59)$$

wobei ΔQ^i die innere Verwandlungswärme als der innere thermodynamische Wärmeeinwand erscheint, d. h. $\Delta Q^i = -dU^i$. Die Summe von den negativen äußeren (ΔQ) und positiven inneren (ΔQ^i) thermodynamischen Wärmeeinwänden

$$\Delta Q + \Delta Q^i$$

stellt nämlich den gesamten thermodynamischen Wärmeeinwand beim reellen Arbeitsprozeß dar. Die äußere Arbeit dieses Prozesses kann man als die des einseitig gerichteten Wärmestromes

$$Q_{1-2}^i = U_2^m - U_1^m + Q_{2-1} + A W_{1-2} \quad (60)$$

1) Diese Zeitschr. 28, 622, 1925.

unter der Bedingung

$$U_2^m - U_1^m \neq 0 \quad (61)$$

und mit dem ökonomischen Wirkungsgrad

$$\eta_e = \frac{AW_{1-2}}{Q_{1-2}^i} = 1 - \frac{Q_{2-1}}{Q_{1-2}^i} = \frac{632}{C_k H} \quad (62)$$

betrachten, wobei Q_{2-1} die sämtlichen Wärmestromverluste, W_{1-2} die äußere Nutzarbeit und Q_{1-2}^i die wirklich entwickelte Verbrennungswärme (effektiver Heizwert) der Verbrennungsstoffe bedeuten.

Schließlich ist dieser in der Natur einseitig gerichtete Arbeitsprozeß, wobei sich allmählich die innere chemische Energie der Verbrennungsmaterie in die äußere Arbeit verwandelt, der klassischen Betrachtung nach durch den Kreisprozeß mit positivem äußeren Wärmearbeitsaufwand ersetzt, und dabei der wirkliche Arbeitsprozeß durch den konventionellen Kreisprozeß mit unveränderlichem Arbeitskörper. Dieser Ersatz ist bei verschiedenen Anwendungen nicht ohne weiteres durchführbar mit willkürlichen Annahmen verbunden und kann sogar zum Widerspruch führen¹⁾. Diese Frage ist auch in der technischen Literatur besprochen²⁾. Da reelle Arbeitsperioden von den adiabatischen Prozessen praktisch nur wenig abweichen, so kann man hier den Irreversibilitätsgrad auch nach der Formel (44) bestimmen.

Schluß. (Der verallgemeinerte Erhaltungssatz). Nun entsteht die Frage, ob die klassischen Fundamentalsätze über die Erhaltung der Stoffe von Lavoisier (1783) und über die Erhaltung der Energie von Helmholtz und R. Mayer allgemeine Gültigkeit besitzen.

Seit Louis de Broglie können wir behaupten, daß nur die Vereinigung beider Sätze in der Form

$$d(U^v + U^T) = 0$$

oder, falls $U^v = F(M) = gM$,

$$gM + U^T = \text{const.},$$

wobei M die Newtonsche Masse, U^T die innere thermodynamische Energie und g der Wärmeäquivalenzkoeffizient der Masse bedeuten, für isolierte Systeme allgemein gültig ist. Bei manchen Zustandsänderungen aber ist das Materieglied gM fast konstant und dann gelten die klassischen Erhaltungssätze.

Von diesem Gesichtspunkt aus hat auch die Folgerung aus dem reziproken Theorem über die

1) Siehe z. B. diese Zeitschr. 26, 626, 1925, Fußnote 1.

2) Dazu vgl. z. B. F. Schmidt, Forschungsarb. V. d. I. H. 314, 1929; Nusselt, Zeitschr. f. d. gesamte Turbinenwesen H. 1/3, 1917; Seiliger, Zeitschr. d. V. d. I. 66, 8, 1922 u. a.

unlösbarer Verbindung zwischen der Wärmeenergie und der Materie im Lichte der neuen physikalischen Wellentheorie eine große Bedeutung.

Es ist hier notwendig, die physikalische von der methodologischen Seite der Frage zu trennen. Das Problem besteht nicht darin, ob man die Naturerscheinungen auf zwei Arten, entweder materiell oder energetisch vorstellen bzw. beschreiben kann.

Die Emanations- und Undulationstheorien des Lichtes bilden ein glänzendes Beispiel solcher Möglichkeit, wobei auch scheinbar die Bequemlichkeiten der Betrachtungsweisen gleich sind. Es kommt vielmehr darauf an, welche dieser beiden Möglichkeiten überall dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft und der Eindeutigkeit der physikalischen Realität entsprechender ist.

Leningrad, Technologisches Institut 1921 bis 1929.

(Eingegangen 24. Oktober 1929.)

Schwingungen von Membranen in einer pulsierenden Flüssigkeit.

Ein Beitrag zur Resonanztheorie des Hörens.

Von W. Kucharski.

In den folgenden Abschnitten wird der Versuch gemacht, die Schwingungsvorgänge im Schneckengerät des menschlichen Gehörs in ihren Hauptzügen rechnerisch zu erfassen. Da es sich um ein recht kompliziertes Schwingungssystem handelt, sind erhebliche Vereinfachungen erforderlich, wenn man ohne allzu umfangreiche Methoden zu einigermaßen übersichtlichen Resultaten kommen will. Andererseits ist aber eine solche Zurechtstufung des Problems so lange gerechtfertigt, als die meisten Daten des untersuchten Organs nur ungenau bekannt sind, einige kaum der Größenordnung nach.

Die Untersuchung wurde angeregt durch die Lektüre von Bd. VIII, Akustik, des Handbuchs für Physik von Geiger und Scheel (Springer, 1927), auf den auch bezüglich der Literaturangaben verwiesen wird. Zwei Arbeiten seien besonders erwähnt¹⁾, da in ihnen beschreibende Erklärungen der Vorgänge gegeben wer-

1) O. Fischer, über ein von Max Wien geäußertes Bedenken gegen die Helmholtzsche Resonanztheorie des Hörens. (Ann. d. Phys. 25, 1908, vierte Folge.)

E. Budde, über die Resonanztheorie des Hörens. (Physik. Zeitschr. 18, 225, 1917.)

den, die den hier vorgelegten Berechnungen in mancher Beziehung nahe stehen und sie teilweise erleichtert und unterstützt haben; die Abweichungen werden sich im Laufe der Untersuchung von selbst ergeben.

In Abschnitt I werden die grundlegenden Gleichungen für ein Schema aufgestellt, das zwar vereinfacht ist, aber doch einige wesentlich erscheinende Grundzüge des Schneckenapparates aufweist. Abschnitt II behandelt die Lösung für einen — in unserem Ohr nicht vorliegenden — Einzelfall, der jedoch zur Beurteilung früherer Erklärungsversuche wichtig ist. Hieran schließen sich in Abschnitt III einige allgemeine Schlüsse und Betrachtungen über Verhältnisse, die den tatsächlich vorliegenden näher kommen, wodurch die Basis für die ziffernmäßige Durchrechnung eines ziemlich allgemeinen Falles gewonnen wird. Diese wird in Abschnitt IV durchgeführt und diskutiert; in Abschnitt V endlich werden einige Vermutungen ausgesprochen, die sich aus dem Verhalten des untersuchten Schemas für die Vorgänge im komplizierten Apparat des menschlichen Ohres ergeben.

I.

In Fig. 1 sind zwei Kanäle I und II von ungefähr kreisförmigem und sich nach einem Ende verjüngendem Querschnitt dargestellt, die in ein als absolut starr angenommenes Material eingearbeitet sind. Die Zwischenwand ist entfernt und durch eine Membran M ersetzt, deren Eigenschaften noch genauer beschrieben werden. Am Kanalbeginn A sowie an den Seiten schließt die Membran die Kanäle vollkommen voneinander ab; an dem Kanalende B läßt sie aber eine Verbindung durch die Öffnung C frei, so daß wir ungefähr einen Kanal von doppelter Länge erhalten, der in der Mitte zusammengebogen ist.

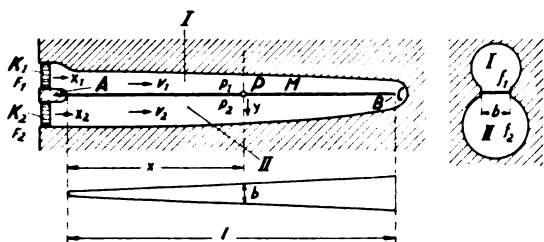


Fig. 1.

Am Kanalbeginn sind in geringer Entfernung von A zwei zylindrische Öffnungen von den Querschnitten F_1 und F_2 angeordnet, für jeden Kanal eine, und durch die dichtschießenden, aber leicht beweglichen Kolben K_1 und K_2 verschlossen. Die Kanäle sind von einer inkompressiblen Flüssigkeit von bekannter spezifischer Masse ρ und Zähigkeit ν vollkommen angefüllt.

An dem Kolben K_1 greift ein Gestänge an, dessen Art hier nicht weiter interessiert, und das deswegen auch in die Figur nicht eingetragen ist; es erteilt dem Kolben Bewegungen, die im folgenden als rein periodisch angenommen werden. Da die Kanalwandungen starr und die Flüssigkeit inkompressibel ist, muß der Kolben K_2 bei Bewegung von K_1 zwangsläufige Bewegungen ausführen, die der von K_1 positiv oder negativ verdrängten Flüssigkeitsmasse entsprechen.

Die Ähnlichkeit dieses Schemas mit dem Schneckenapparat des menschlichen Gehörs ist unverkennbar: K_1 entspricht dem ovalen Fenster mit dem an ihm angreifenden Steigbügel, K_2 dem runden Fenster, Kanal I der Scala vestibuli, Kanal II der Scala tympani, die Öffnung C dem Helikotrema. In der Membran M ist das ganze von der Membrana basilaris und der Reißnerischen Membran (Membrana vestibuli) bestehende bzw. von ihnen eingeschlossene Organ für die Zwecke der ersten Rechnungen zusammengefaßt; in Abschnitt V wird die Berechtigung dieses zweifellos gewaltsamen Schrittes dargelegt und auch näher erklärt, warum trotz dieser Vereinfachung die Membran M im wesentlichen als Repräsentant der Basilarmembran angesehen wird.

Abgesehen von dieser Vereinfachung bestehen noch folgende Hauptunterschiede zwischen dem Schema der Fig. 1 und dem Gehörorgan: Der Doppelkanal ist in Wirklichkeit zu der bekannten Schneckenform aufgewunden und hat keinen so stetigen Querschnittsverlauf; die Knochenwände sind auch sicherlich nicht absolut starr, besonders wenn man die Kleinheit der durch den Steigbügel eingeleiteten Bewegungen berücksichtigt, und schließlich ist auch aus denselben Gründen die tatsächlich vorhandene Elastizität der eingeschlossenen Flüssigkeit nicht zu vergessen. Es wird nicht behauptet, daß alle diese Momente keine Rolle spielen; es erscheint aber angemessen, sie zunächst beiseite zu stellen, wofür oder wogegen im übrigen die Resultate der Rechnungen sprechen werden.

Die Hauptdimensionen der Kanäle sind ungefähr in den bei der Schnecke vorhandenen Verhältnissen skizziert; die Gesamtlänge der Membran beträgt 31 bis 33 mm. Die Membranbreite ist übertrieben dargestellt, sie beträgt bei A nur ca. 0,04, bei B ca. 0,5 mm.

Die Membran M betrachten wir der Einfachheit wegen und um die Aufmerksamkeit nicht von den Hauptpunkten abzulenken, als „zweidimensional“; d. h. wir nehmen an der Stelle x im Punkte P einen über die Breite b konstanten Schwingungsausschlag y , und ebenfalls über b konstante Werte für die bei P vorliegende Masse m , rückwirkende elastische Kraft c und Dämpfung

r an; die drei letztgenannten Größen sollen auf die Einheit der Fläche bezogen sein. Diese Vereinfachung kann auch so erklärt werden, daß man die Vorgänge im Längsmittelschnitt als maßgebend ansieht, wo die Annahmen ungefähr realisiert sind. An den Seiten des Kanals ist die Membran tatsächlich festgehalten, man könnte angesichts ihrer bekannten „Konstruktion“ auch beinahe von Einspannung der Querfasern sprechen. Da es aber vorläufig ganz aussichtslos ist, diese Verhältnisse auch nur mit einiger Sicherheit rechnerisch zu erfassen, erscheinen für die erste Untersuchung die einfachsten plausibeln Annahmen als die zweckmäßigsten. Dabei wird auch nicht darauf eingegangen, wie diese elastischen und Dämpfungskräfte entstehen; es wird lediglich vorausgesetzt, daß sie vorhanden sind und an jeder Stelle gewisse Durchschnittswerte haben.

Die Durchschnittsgrößen m , c und r sind mit x veränderlich; der durchschnittliche Ausschlag y ist abhängig von x und der Zeit t . Breite b und die Kanalquerschnitte f_1 und f_2 sind ebenfalls Funktionen von x , die erst später spezialisiert werden; F_1 und F_2 werden als konstant angesehen, x_1 und x_2 sind nur von t abhängig.

Führt jetzt der Kolben K_1 eine periodische Bewegung aus, so wird die Flüssigkeit im Innern der Kanäle sowie die Membran M in Bewegung geraten; der im Ruhezustand des Systems gleichmäßig verteilte Flüssigkeitsdruck wird mit Ort und Zeit veränderlich sein und an einer Stelle x in unmittelbarer Nähe der Membran auf der einen Seite im allgemeinen andere Werte annehmen, als auf der anderen; der entsprechende Wert im Kanal I sei p_1 , im Kanal II p_2 . Die Bewegungsgleichung für das Membranelement $b \cdot dx$ kann dann sofort hingeschrieben werden; man erhält nach Division durch $b \cdot dx$:

$$m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + r \frac{\partial y}{\partial t} + c \cdot y = p_1 - p_2. \quad (1)$$

Die Druckdifferenz $p_1 - p_2$ ist im allgemeinen weder bekannt noch unabhängig von y vorgeschrieben; sie ergibt sich aus den Strömungsvorgängen in den Kanälen. Offenbar sind diese langgestreckt, d. h. die Abmessungen ihrer Querschnitte klein gegen die Länge. Aus der Gesamteinrichtung der durch M dargestellten Membran ist ferner der sichere Schluß zu ziehen, daß die Auslenkungen y nur klein gegenüber den Querschnittsabmessungen der Kanäle sein können. Aus beidem folgt, daß die Geschwindigkeiten der Flüssigkeit in der Längsrichtung bei weitem über diejenigen in der Querrichtung überwiegen. Man kann diese daher vernachlässigen, ohne die Genauigkeit merklich zu beeinflussen. Damit werden

aber auch Druckdifferenzen in der Querrichtung innerhalb eines Kanals eliminiert: p_1 und p_2 sind daher lediglich Funktionen von x und t . Daß an der Stelle x ein Drucksprung vorliegt, wenn man sich von einer Seite der Membran auf die andere begibt, ist durch Gl. (1) ausgedrückt und begründet; er wird durch die Spannungs-, Dämpfungs- und Beschleunigungskräfte der Membran herbeigeführt.

Die Längsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist infolge der Zähigkeit über den Querschnitt variabel; an den Wänden und an der Membran Null, nach der Mitte ungefähr parabolisch anwachsend. Es werden die Mittelwerte v_1 und v_2 eingeführt, definiert als Quotient der pro Zeiteinheit durch den Querschnitt strömenden Flüssigkeitsmenge und der Querschnittsfläche f_1 bzw. f_2 ; v_1 und v_2 sind Funktionen von x und t .

Man kann jetzt die Strömungsgleichung z. B. für ein Flüssigkeitselement $f_1 \cdot dx$ des Kanals I anschreiben und erhält nach Division durch $f_1 \cdot dx$:

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = -\rho \frac{dv_1}{dt} - r_1 \cdot v_1. \quad (2)$$

Hierin ist ρ die spezifische Masse der Flüssigkeit und r_1 ein die Reibung berücksichtigender Faktor, der von der Zähigkeit der Flüssigkeit und von Form und Größe des Querschnitts in genügend bekannter Weise abhängt. Daß der Einfluß der Reibung hier lediglich mit der ersten Potenz der Geschwindigkeit, d. h. laminar angesetzt wird, ist dadurch begründet, daß hier nur sehr kleine und innerhalb kurzer Zeiten die Richtung wechselnde Bewegungen der Flüssigkeit in Frage kommen, so daß von turbulenten Wirbelungen, die ungefähr mit dem Quadrat der Geschwindigkeit anwachsen, aber zu ihrer Entwicklung Zeit und Raum brauchen, mit großer Genauigkeit abgesehen werden kann.

Die Beschleunigung $\frac{dv_1}{dt}$ setzt sich zusammen aus der örtlichen und der zeitlichen Änderung, so daß allgemein

$$\frac{dv_1}{dt} = v_1 \cdot \frac{\partial v_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial t}.$$

Da aber die Änderungen des Querschnittes mit x nicht stark sind und die Werte der Geschwindigkeit in Übereinstimmung mit der üblichen Theorie der Schwingungen klein vorausgesetzt werden, ist das erste Glied gegenüber dem zweiten zu streichen, so daß:

$$\frac{dv_1}{dt} = \frac{\partial v_1}{\partial t}. \quad (3)$$

Die Geschwindigkeit v_1 ist bestimmt durch die Bewegung des Kolbens K_1 und diejenige der Membran.

K_1 schickt im betrachteten Augenblick in den Kanal eine Flüssigkeitsmenge pro Zeiteinheit vom Betrage $F_1 \cdot \frac{dx_1}{dt}$. Ein Element der sich bewegenden Membran hat die nach außen gerichtete Geschwindigkeit $\frac{\partial y}{\partial t}$, entzieht also dem Kanal eine Flüssigkeitsmenge $\frac{\partial y}{\partial t} \cdot b \cdot dx$. Durch den Querschnitt f_1 bei x strömt also nur noch die Menge pro Zeiteinheit:

$$q = F_1 \cdot \frac{dx_1}{dt} - \int_0^x b \frac{\partial y}{\partial t} dx.$$

Durch Division mit f_1 ergibt sich hieraus:

$$v_1 = \frac{F_1}{f_1} \cdot \frac{dx_1}{dt} - \frac{1}{f_1} \cdot \int_0^x b \frac{\partial y}{\partial t} dx.$$

Hierin ist F_1 konstant, f_1 und b abhängig von x , x_1 Funktion von t , und y von t und x . Also wird:

$$\frac{\partial v_1}{\partial t} = \frac{F_1}{f_1} \cdot \frac{d^2 x_1}{dt^2} - \frac{1}{f_1} \cdot \int_0^x b \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} dx. \quad (4)$$

Dies in (2) eingesetzt, ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_1}{\partial x} = & -\frac{F_1}{f_1} \left(\varrho \frac{d^2 x_1}{dt^2} + r_1 \frac{dx_1}{dt} \right) \\ & + \frac{1}{f_1} \left[\varrho \int_0^x b \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} dx + r_1 \int_0^x b \frac{\partial y}{\partial t} dx \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Im unteren Kanal strömt an der gleichen Stelle x durch den Querschnitt f_2 die gleiche Flüssigkeitsmenge wie im oberen, nur in entgegengesetzter Richtung, da ja in den beiden Gesamträumen, die rechts und links von x liegen, keine Anhäufung von Flüssigkeit entstehen kann. Es ist also:

$$v_2 = -\frac{F_1}{f_2} \cdot \frac{dx_1}{dt} + \frac{1}{f_2} \cdot \int_0^x b \frac{\partial y}{\partial t} dx$$

und:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_2}{\partial x} = & \frac{F_1}{f_2} \left(\varrho \frac{d^2 x_1}{dt^2} + r_1 \frac{dx_1}{dt} \right) \\ & - \frac{1}{f_2} \left[\varrho \int_0^x b \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} dx + r_1 \int_0^x b \frac{\partial y}{\partial t} dx \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Die Subtraktion dieses Wertes von (5) ergibt $\frac{\partial (p_1 - p_2)}{\partial x}$. Differenziert man dann noch Gl. (1) partiell nach x und setzt den Differentialquotienten der Druckdifferenz ein, so erhält man

mit den Abkürzungen:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} \quad (7)$$

und

$$\frac{r_0}{f} = \frac{r_1}{f_1} + \frac{r_2}{f_2} \quad (8)$$

die Differentialgleichung für y in folgender Form:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + r \frac{\partial y}{\partial t} + c \cdot y \right) = & -\frac{F_1}{f} \left(\varrho \frac{d^2 x_1}{dt^2} + r_0 \frac{dx_1}{dt} \right) \\ & + \frac{1}{f} \left[\varrho \int_0^x b \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} dx + r_0 \int_0^x b \frac{\partial y}{\partial t} dx \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Hierin sind F_1 und ϱ bekannte Konstanten, m , r , c , b , f und r_0 bekannte Funktionen von x , die Werte von x_1 und seinen Ableitungen gelten als vorgeschrieben, also ebenfalls bekannt. Zu ermitteln ist y in seiner Abhängigkeit von x und t . Hierzu genügt Gl. (9) mit den vorgeschriebenen Anfangs- und Grenzbedingungen.

II.

Es werde nun zunächst ein einfacher Fall behandelt, der im menschlichen Ohr nicht verwirklicht ist, der aber zu den wenigen exakten Lösungen von (9) gehört, die ohne zu viel Rechenarbeit zu überschauen sind. Es ist außerdem von typischer Bedeutung für die Beurteilung eines Erklärungsversuches der Schwingungserscheinungen in der Schnecke, der 1917 von Lux gegeben wurde und in ähnlicher Weise auch der Resonanztheorie von Roaf-Fletcher zugrunde liegt. Hiernach sollen die bekannten, fast lokal konzentrierten Ausbauchungen der Basilarmembran im wesentlichen dadurch zustande kommen, daß jedes ihrer Längenelemente mit einer Flüssigkeitssäule von anderer Länge schwingt, die Länge gerechnet von dem betreffenden Element bis zum ovalen bzw. dem runden Fenster. Je näher das Element dem Anfangspunkt A zu liegt, um so kürzer ist die zugehörige Flüssigkeitssäule, um so höher also auch aus diesem Grunde die Resonanzschwingungszahl des betreffenden Elementes.

Wenn diese Erklärung zutrifft, müßte die vermutete Wirkung auch auftreten, wenn die Membran konstante Breite, Masse und Elastizität bei der Dämpfung Null besitzt, und wenn die Querschnitte der beiden Kanäle konstant sind. Dieser Fall muß also die Entscheidung über die Zulässigkeit jener Hypothese geben, da alle anderen Wirkungen eliminiert sind.

Es wird also gesetzt:

$$\left. \begin{aligned} b &= \text{konst.} \\ m &= \text{konst.} \\ c &= \text{konst.} \\ f &= \text{konst.} \\ r &= r_0 = 0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Gl. (9) vereinfacht sich hiermit zu:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + c \cdot y \right) - \frac{\rho b}{f} \int_0^x \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} dx = - \frac{\rho F_1}{f} \cdot \frac{d^2 x_1}{dt^2} \quad (11)$$

Durch partielles Differenzieren nach x erhält man:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + c \cdot y \right) - \frac{\rho \cdot b}{f} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0. \quad (12)$$

Es interessieren lediglich harmonische Schwingungen; es genügt der Ansatz:

$$y = X \cdot \sin \omega t, \quad (13)$$

worin die Kreisfrequenz ω konstant, aber zunächst beliebig, und X , die Amplitude des Ausschlags, eine noch zu bestimmende Funktion von x ist.

Ferner werden die verhältnismäßigen Koordinaten

$$\left. \begin{aligned} \chi &= \frac{X}{l} \\ \xi &= \frac{x}{l} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

sowie die dimensionslose Konstante

$$\kappa^2 = \frac{\rho b l^2}{m \cdot f \left(\frac{c}{m \omega^2} - 1 \right)} \quad (15)$$

eingeführt; hiermit und unter Berücksichtigung von (13) ergibt sich aus (12) die Differentialgleichung für χ zu:

$$\frac{d^2 \chi}{d \xi^2} + \kappa^2 \chi = 0. \quad (16)$$

Die Lösung läßt sich sofort hinschreiben; sie lautet:

$$\text{für positives } \kappa^2, \text{ also } \frac{c}{m \omega^2} > 1:$$

$$\chi = A \cdot \sin \kappa \xi + B \cos \kappa \xi, \quad (17)$$

$$\text{für negatives } \kappa^2, \text{ also } \frac{c}{m \omega^2} < 1:$$

$$\chi = A^1 \operatorname{sh} \kappa \xi + B^1 \operatorname{ch} \kappa \xi. \quad (18)$$

Die hyperbolischen Funktionen steigen von ihrem Wert bei $\xi = 0$ für wachsende ξ gleichmäßig an; die Membran, deren maximale Schwingungsausschläge durch χ gegeben sind, hat hier nach bei negativem κ^2 eine einfache und gleichmäßige Form, die zur Anzeige oder Charakterisierung einer bestimmten Frequenz ω vollkommen ungeeignet ist. Die Lösung (18) hat also für die Resonanztheorie kein weiteres Interesse, und es ist lediglich die Lösung (17) weiter zu behandeln.

Für die Konstanten A und B ergibt sich eine Beziehung aus der selbstverständlichen Bedingung, daß der Druck beim Helikotrema C eindeutig, für $\xi = 1$ also $p_1 - p_2 = 0$ und damit auch $\chi = 0$ sein muß. Dies führt auf:

$$B = -A \cdot \operatorname{tg} \kappa. \quad (19)$$

Zur weiteren Bestimmung von A und B ist auf Gl. (11) zurückzugreifen, in der auch noch über $\frac{d^2 x_1}{dt^2}$ zu bestimmen ist. Man überzeugt sich leicht, daß (11) erfüllt wird durch:

$$x_1 = A_1 \cdot \sin \omega t, \quad (20)$$

worin also A_1 die Amplitude des Kolbens K_1 , der eine harmonische Bewegung ausführt, und:

$$A = -\kappa \frac{F_1 \cdot A_1}{b \cdot l^2}. \quad (21)$$

Führt man noch die vom anderen Ende gezählte Ordinate ein durch

$$\lambda = 1 - \xi, \quad (22)$$

so erhält das Resultat die einfache Form:

$$\chi = \frac{F_1 \cdot A_1}{b \cdot l^2} \cdot \frac{\kappa}{\cos \kappa} \sin \kappa \lambda. \quad (23)$$

Mit drei unabhängigen „Apparatkonstanten“ α_1 , α_2 und α_3 kann man auch schreiben:

$$\chi = \alpha_1 \cdot \frac{\kappa}{\cos \kappa} \cdot \sin \kappa \lambda,$$

wobei

$$\kappa = \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_3 - 1}}. \quad (24)$$

Diese Form läßt besonders deutlich den Einfluß von ω bei einem gegebenen System erkennen.

Gl. (20) spricht im Zusammenhang mit dem Ansatz (13) die Tatsache aus, daß die aufgestellte Lösung die durch eine periodische Bewegung des Kolbens K_1 erzwungenen Schwingungen der Membran darstellt, die auch in dieser Arbeit allein behandelt werden. Dabei können allgemeinere Bewegungen des Kolbens K_1 in eine Fourierreihe zerlegt und die zugehörigen Einzellösungen in bekannter Weise superponiert werden.

Die Schwingungsform der Membran ist jetzt für alle Werte von ω zwischen 0 und α_3 festgelegt. Gl. (23) und (24) ergeben die Maximalausschläge, die in jedem Augenblick mit dem jeweiligen Wert von $\sin \omega t$ zu multiplizieren sind.

Bei $\omega = 0$ wird $\chi = 0$, entsprechend dem Umstande, daß es sich hier nur um die erzwungenen Schwingungen handelt.

Bei endlichem ω hat der Längsschnitt durch die Membran die Gestalt einer einfachen Sinus-

linie, die sich von Null auf dem rechten Ende ($\lambda = 0, \xi = 1$) bis zu dem entsprechenden Wert für das Argument κ bei $\lambda = 1, \xi = 0$ erstreckt. Die bei jedem ω vorhandene Form erhält man am einfachsten an Hand der in Fig. 2 gezeichneten Sinuskurve, die entsprechend der Ordinate $\lambda = 1 - \xi$ nach links gezogen ist. Der zu ω gehörige Wert von κ wird auf der Abszissenachse nach links abgetragen, dann stellt die bis zu diesem Punkt genommene Sinuslinie die zugehörige Membranform dar, allerdings in mit ω wachsendem Horizontalmaßstab. Tatsächlich drängt sich die mit κ wachsende Wellenzahl stets auf der gleichbleibenden Länge zusammen.

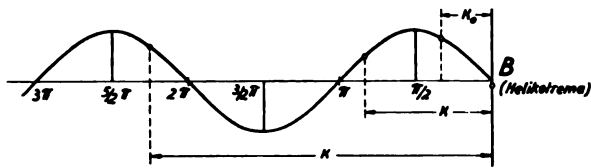


Fig. 2

Der Vertikalmaßstab ist durch die Apparatekonstanten und in seiner Abhängigkeit von ω durch $\frac{\kappa}{\cos \kappa}$ gegeben, wofür Fig. 3 eine Anschauung gibt. Der Wert wird für $\kappa = \pi_1 \cdot \pi/2$ unendlich, wo π_1 die ganzen ungeraden Zahlen von 1 ab durchläuft, und wechselt jedesmal das Vorzeichen.

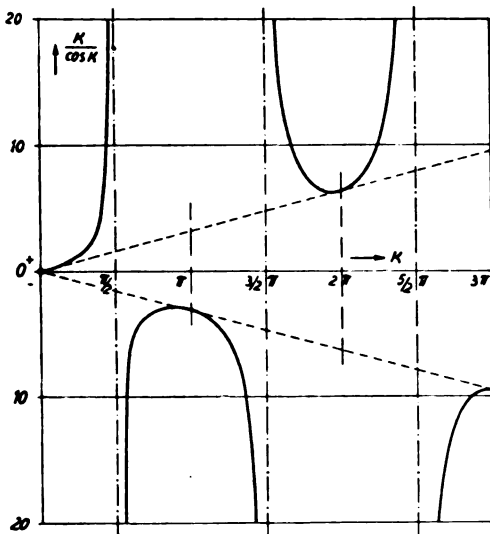


Fig. 3.

Die Vorgänge bei wachsendem ω sind nun leicht zu verfolgen:

Bei sehr kleinen κ , etwa dem in Fig. 2 eingezeichneten Wert κ_0 , schwingt die Membran in einfacher Krümmung. Bei wachsendem κ wachsen auch die Ausschläge entsprechend dem starken

Anstieg von $\kappa/\cos \kappa$ stark an, gleichzeitig drängt sich ein immer längeres Stück der Sinuslinie auf der Membranlänge zusammen. Bei $\kappa = \pi/2$ werden die Ausschläge sehr groß; jetzt liegt das erste Maximum der Sinuslinie am Membrananfang. Bei weiterem Anwachsen von ω , also von κ , schwingt die Membran in entgegengesetzter Phase mit zunächst noch sehr großem, dann abfallendem Ausschlag. Bei $\kappa = \pi$ ist die erste Nullstelle der Sinuslinie in den Membrananfang gerückt, diese schwingt jetzt etwa wie eine an den Enden gehaltene Saite. Die Ausschläge wachsen bei weiter steigendem κ wieder an; bei $\kappa = 3/2\pi$ werden sie wieder sehr groß, jetzt liegt das zweite Maximum der Sinuslinie am Membrananfang. Dann schlägt die Schwingungsphase wieder in die ursprüngliche um; bei $\kappa = 2\pi$ hat die Membran die Form einer vollständigen Sinuslinie, also in der Mitte einen Schwingungsknoten. Wenn man also die bei $\lambda = 0$ liegende Nullstelle nicht mitzählt, so hat die Membranform für $(n-1)\pi < \kappa < n\pi$ Nullstellen von der Anzahl n , wobei n eine ganze Zahl. Bei $\kappa = n\pi$ ist der Ausschlag am Membrananfang gleich Null. Bei $\kappa = \pi_1 \pi/2$, wo π_1 eine ungerade Zahl, werden die Ausschläge sehr groß; gleichzeitig wechselt die Membran die Phase der Schwingung; dabei liegt ein Maximum des Ausschlages am Membrananfang.

Diese Diskussion der Membranform ist ausgegangen von konstant gehaltenem Ausschlag A_1 des Kolbens K_1 . Es ist noch von Wichtigkeit, die Kräfte zu untersuchen, die an ihm von außen angreifen müssen, um die Bewegung aufrechtzuerhalten. Hierzu ist der Druck p_1 für $\xi = 0$ zu ermitteln.

Durch Benutzung von (5) und (6) erhält man unter Berücksichtigung von $p_1 = p_2$ für $\xi = 1$ den gesuchten Wert für den Kolben K_1 zu:

$$p_1 = \frac{\rho \omega^2 l F_1 \cdot A_1}{f} \left(\frac{\tan \kappa}{\kappa} - 2 \right) \sin \omega t + f(t), \quad (25)$$

worin die zunächst unbestimmte Zeitfunktion durch den äußeren Druck und die Verhältnisse am „runden Fenster“, dem Kolben K_2 , gegeben ist. Der äußere Druck wird hier konstant und für K_1 und K_2 gleich angesetzt. K_2 sei federnd beweglich und erfahre bei der Auslenkung x_2 eine elastische Gegenkraft $c_2 \cdot x_2$ in Richtung der positiven x -Achse.

Hiermit wird dann:

$$f(t) = \frac{c_2 \cdot A_1 \cdot F_1}{F_2^2} \cdot \sin \omega t$$

und

$$p_1 = \frac{\rho \omega^2 l F_1 \cdot A_1}{f} \left(\frac{\tan \kappa}{\kappa} - 2 + \frac{c_2 \cdot f}{\rho \omega^2 l \cdot F_2^2} \right) \sin \omega t \quad (26)$$

Ist also:

$$P_1 = P_0 \cdot \sin \omega t = -F_1 \cdot p_1, \quad (27)$$

die an κ_1 angreifende Kraft in Richtung der positiven x -Achse, die zur Aufrechterhaltung der untersuchten Bewegung erforderlich ist, so wird:

$$P_0 = -\varrho \omega^2 l \cdot \frac{F_1^2 \cdot A_1}{f} \left(\frac{\operatorname{tg} \kappa}{\kappa} - 2 + \frac{c_2 \cdot f}{\varrho \omega^2 l \cdot F_2^2} \right). \quad (28)$$

Über die Konstanten des runden Fensters ist nichts Genaues bekannt; man ist daher genötigt, den letzten Ausdruck der Klammer unbestimmt zu lassen und die Diskussion auf den Wert:

$$P'_0 = -\varrho \omega^2 l \cdot \frac{F_1^2 \cdot A_1}{f} \left(\frac{\operatorname{tg} \kappa}{\kappa} - 2 \right) \quad (29)$$

zu beschränken.

Bei konstant gehaltenem A_1 ist also für die Kraftamplitude P'_0 der Wert $\frac{\operatorname{tg} \kappa}{\kappa} - 2$ maßgebend. P'_0 wird sehr groß, wenn $\kappa = \kappa_1 \pi/2$, worin κ_1 ungerade, also dann, wenn auch die Ausschläge der Membran sehr groß werden. Für $\operatorname{tg} \kappa = 2\kappa$ wird $P'_0 = 0$; diese Stellen sind in bekannter Weise leicht zu ermitteln.

Es sei noch kurz der Fall bei konstant gehaltenem P'_0 untersucht, den man erhält, wenn A_1 aus Gl. (29) bestimmt und in (23) eingeführt wird. Dies ergibt:

$$\chi = -\alpha_4 \cdot P'_0 \cdot \frac{\kappa^2}{\omega^2 (\sin \kappa - 2\kappa \cos \kappa)} \cdot \sin \kappa \lambda, \quad (30)$$

worin α_4 eine weitere Apparatkonstante.

Mit anderen Worten: Die Form der schwingenden Membran ist die gleiche geblieben, wie früher; dagegen gilt für die Größe der Ausschläge bei gegebenem P'_0 ein anderes Gesetz. Diese werden jetzt sehr groß, nicht wenn $\kappa = \kappa_1 \pi/2$, sondern wenn $\sin \kappa = 2\kappa \cos \kappa$ oder $\operatorname{tg} \kappa = 2\kappa$, also wenn die Ausschläge des Kolbens K_1 sehr groß sind. Von Interesse ist noch der Ausschlag bei $\xi = 0$, $\lambda = 1$, für $\kappa = \kappa_1 \cdot \frac{\pi}{2}$, wo also A_1 Null. Für $\lambda = 1$ wird:

$$\chi = -\alpha_4 \cdot P'_0 \cdot \frac{\kappa^2 \sin \kappa}{\omega^2 (\sin \kappa - 2\kappa \cos \kappa)}.$$

Für $\kappa = \kappa_1 \pi/2$ ist aber $\cos \kappa = 0$, also:

für $\xi = 0$ und $\kappa = \kappa_1 \cdot \pi/2$:

$$\chi = -\alpha_4 \cdot P'_0 \cdot \frac{\kappa^2}{\omega^2},$$

also endlich. In diesem Falle ergeben sich in den Kanälen Strömungen, die nur von der Bewegung der Membran herrühren, während die beiden Kolben stillstehen; es handelt sich um stehende Eigenschwingungen der Membran, zu deren Aufrechterhaltung bei den betreffenden Frequenzen keine Bewegung der beiden Kolben erforderlich ist, wenn nur an diesen die ent-

sprechenden Kräfte periodisch wirken. Dies für ähnliche Systeme bekannte Paradoxon ist natürlich durch die Vernachlässigung der in Wirklichkeit stets vorhandenen Dämpfung zu erklären.

Die Schwingungen der Membran mit konstanter Breite und sonstigen konstanten Daten sind hiermit in den Grundlinien klargestellt; weitere Einzelheiten sind leicht zu finden. Im Rahmen dieser Untersuchung sind folgende Konsequenzen wichtig:

Die Membran hat zwar für jede erregende Frequenz eine bestimmte Schwingungsform. Von der Zuordnung einer bestimmten Membranstelle zu einer bestimmten Frequenz ist aber auch nicht andeutungsweise die Rede. Die mehrfach vermutete Resonanzwirkung infolge der verschiedenen langen Flüssigkeitssäulen ist also nicht vorhanden. Der physikalische Grund hierfür ist klar: Die Trägheitswirkung einer Flüssigkeitssäule hängt nicht nur von ihrer Länge, sondern auch von ihren Querschnitten ab. Stellt man sich z. B. den oberen Kanal in Stromfäden unterteilt vor, die von den Membranelementen bis zum ovalen Fenster laufen, und erzwingt künstlich einen sehr großen Ausschlag für ein bestimmtes kurzes Membranstück, so wird dieses auch eine verhältnismäßig große Menge strömender Flüssigkeit an sich ziehen, wodurch die Strömungen in den anderen Teilen des Kanals, d. h. in den anderen Stromfäden, ebenfalls beeinflusst werden. Die einzelnen Stromfäden sind aber nicht unabhängig voneinander; da keine Zwischenwände vorhanden sind, stellt sich eine stetige Druckverteilung ein, wobei einem Druckgradienten bestimmte Beschleunigungen entsprechen. Läßt man dann den äußeren Zwang auf die Membran wieder abfallen, so erhält man die im vorstehenden abgeleiteten Verhältnisse, da die Rechnung davon ausgeht, daß auf die Membran lediglich die Druckdifferenzen wirken, und diese sind mit den auftretenden Beschleunigungen in das richtige Verhältnis gesetzt.

Sollte eine solche Membran als Anzeigeapparat für verschiedene Frequenzen dienen, so wäre dazu ein Beobachtungsapparat von außerordentlicher Kompliziertheit erforderlich: er hätte nicht nur, und zwar fast momentan, die Anzahl der auf der Membran befindlichen Knotenpunkte zu zählen, sondern auch das Anfangsstück in der Nähe von $\xi = 0$ genau auszumessen. Denn durch die Anzahl der Knotenpunkte wird noch nicht eine bestimmte Frequenz, sondern erst ein Frequenzintervall festgelegt, und der genaue Wert ist erst feststellbar, wenigstens prinzipiell, durch Form und Länge des ersten Kurvenstückes zwischen dem Membrananfang $\xi = 1$ und dem ersten Knotenpunkt.

Dies ist bereits für eine Erregung durch einen

einfachen Ton kaum vorstellbar; die Schwierigkeiten werden noch größer, wenn es sich um gleichzeitig auftretende Frequenzen verschiedener Größe und Intensität handelt.

Dazu kommt der schwerwiegende Umstand, daß eine eindeutige Zuordnung zwischen Membranausschlag und Intensität der Erregung nicht erkennbar ist, wenigstens nicht so, daß die im Ohr auftretenden Reaktionen sich vorstellen, geschweige denn in den Einzelheiten deuten lassen.

Die gefundenen Schwingungsformen geben gleichzeitig die Erklärung für einige ältere und neuere Berichte über Versuche mit dünnen Membranen, und man kann sich vorstellen, wie auf Grund dieser komplizierten Vorgänge die Vermutung auftreten konnte, daß der „Beobachtungsapparat“ im Ohr die gesamte Membranform bis in alle Einzelheiten abzutasten und zur momentanen Analyse weiterzumelden hat. Wie dies allerdings geschehen soll, und wie hiermit auch nur die einfachsten akustischen Phänomene gedeutet werden sollen, wäre erst festzustellen.

Bei Untersuchung von Membranen mit örtlich veränderlichen Eigenschaften wird sich zeigen, daß diese komplizierten Hypothesen mit ihren kaum verstellbaren Folgerungen nicht erforderlich sind.

III.

Um einen besseren Anschluß an die Wirklichkeit zu erhalten, sei jetzt angenommen:

$$\epsilon = \gamma \cdot (1 - \xi)^2 = \gamma \cdot \lambda^2, \quad (31)$$

worin γ eine Elastizitätskonstante.

Im übrigen bleiben die durch Gl. (10) im vorigen Abschnitt festgelegten Voraussetzungen bestehen. Auch der Ansatz (13) mit seinen Konsequenzen wird beibehalten.

Die Differentialgleichung für χ sei noch auf die hier bequemere Variable λ transformiert; man erhält:

$$\frac{d}{d\lambda} [(\kappa_1 \cdot \lambda^2 - 1) \cdot \chi] + \kappa_2 \int_1^\lambda \chi \cdot d\lambda + \kappa_3 = 0. \quad (32)$$

Hierin ist, unter Auffassung von γ/m als Quadrat einer Kreisfrequenz ω_0 :

$$\kappa_1 = \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 = \frac{\gamma}{m \cdot \omega^2}; \quad (33)$$

ferner:

$$\kappa_2 = \frac{\varrho \cdot b \cdot l^2}{m \cdot f} \quad (34)$$

und

$$\kappa_3 = \frac{\varrho \cdot F_1 \cdot A_1}{m \cdot f}. \quad (35)$$

Zur Lösung von (32) werde angesetzt:

$$\chi = \sum_0^\infty a_n \cdot \lambda^n, \quad (36)$$

worin n die Reihe der ganzen Zahlen von 0 an durchläuft.

Für die Koeffizienten dieser Reihe erhält man in üblicher Weise die Rekursionsformel:

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \kappa_1 + \frac{\kappa_2}{(n+1)(n+2)}; \quad (37)$$

die Reihe zerfällt in zwei voneinander unabhängige, von denen die eine nach geraden, die andere nach ungeraden Potenzen von λ fortschreitet. Der Ansatz (36) enthält also im Bereiche der Konvergenz die vollständige Lösung von (32).

Da die gerade Reihe mit einer Konstanten a_0 anfängt, χ aber für $\lambda = 0$ aus den im vorigen Abschnitt angegebenen Gründen Null wird, ist die Konstante a_0 und damit die auf ihr aufgebaute Reihe mit geraden Exponenten Null zu setzen; als Lösung verbleibt (36) mit n als ungerader Zahl von 1 anfangend.

Aus (37) ergibt sich der Quotient aus zwei aufeinanderfolgenden Gliedern dieser Reihe zu

$$\lambda^2 \cdot \left(\kappa_1 + \frac{\kappa_2}{(n+1)(n+2)} \right),$$

was bei wachsendem n dem Wert $\lambda^2 \cdot \kappa_1$ beliebig nahekommt. Die Reihe geht also bei großem n in die geometrische mit dem Quotienten $\kappa_1 \cdot \lambda^2$ über, welche konvergiert, solange dieser unter 1 bleibt, und deren Wert für den Quotienten 1 unendlich ist.

Die jetzt behandelte Membran hat also für

$$\kappa_1 \cdot \lambda^2 < 1$$

endliche Ausschläge;

$$\text{für } \lambda^2 = \kappa_1$$

wird aber:

$$\chi = \infty.$$

Nach Gl. (33) ist aber:

$$\frac{1}{\kappa_1} = \frac{m \omega^2}{\gamma} = \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2;$$

ferner ist $\frac{m}{\gamma \cdot \lambda^2} = \frac{m}{\epsilon^2} = \frac{1}{\omega_0^2 \cdot \lambda^2}$ das Quadrat der Eigenschwingungszahl des Membranelements an der betreffenden Stelle.

Gl. (38) spricht also das plausible Resultat aus, daß die Membran, deren Ausschlag bei $\lambda = 0$ Null bleibt, mit λ wachsende Ausschläge erfährt, die an derjenigen Stelle unendlich werden, an der die lokale Eigenschwingungszahl des betreffenden Membranelementes mit der erregenden Frequenz übereinstimmt, wo also, bei Vernachlässigung der Dämpfung, Resonanz eintritt.

Damit ist ein Mechanismus gefunden, der im Sinne der Resonanztheorie als Anzeigeapparat für Frequenzen, die unter ω_0 liegen, brauchbar ist. Bezeichnet man mit λ_1 die der Kreisfrequenz ω zugeordnete Resonanzstelle, so besteht der Zu-

sammenhang:

$$\omega = \lambda_1 \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{m}} = \lambda_1 \cdot \omega_0. \quad (39)$$

Der Ansatz (31) ergibt also eine lineare Zuordnung, wobei die Abszisse der Resonanzstelle, vom Helikotrema gerechnet, proportional mit ω wächst; ω_0 ist die Eigenschwingungszahl des unmittelbar beim ovalen Fenster liegenden Membranelementes.

Bei $\omega > \omega_0$ schwingt die Membran durchweg mit endlichen Ausschlägen; ihre Anzeigefähigkeit ist überschritten.

Laut Gl. (37) haben sämtliche Koeffizienten der Reihe das gleiche Vorzeichen; es gibt also — wenigstens bis zur Resonanzstelle — keine Knotenpunkte der Schwingungsform; die Verhältnisse sind gegenüber dem vorigen Abschnitt vollkommen geändert.

Für $\lambda^2 > \frac{1}{\kappa_1}$ versagt die Lösung (36), da hierfür die Reihe divergiert. Von Versuchen, auch für diesen Teil der Membran eine exakte Lösung zu finden, soll hier abgesehen werden, da dieses Beispiel lediglich prinzipielle Bedeutung hat, ohne die wirklichen Vorgänge mehr als andeutungsweise wiederzugeben. Die Dämpfung der Membran ist für die Hörtheorie zu wichtig, um dauernd außer Betracht zu bleiben, auch deutet alles darauf hin, daß die hier zunächst angenommene lineare Zuordnung von Frequenz und Resonanzstelle auch nicht annähernd zutrifft. Für allgemeinere Annahmen über die Eigenschaften der Membran bei gleichzeitiger Berücksichtigung von Membrandämpfung und Kanalreibung werden aber exakte Lösungen der Schwingungsgleichung recht schwierig; die Benutzung von Näherungslösungen wird erforderlich und ist hier um so mehr gerechtfertigt, als die Hauptdaten des behandelten Organs nur unvollkommen und vielfach noch nicht einmal der Größenordnung nach bekannt sind.

Als wichtiges Resultat der Untersuchung einer Membran mit quadratisch veränderlicher Elastizität wird lediglich festgestellt, daß eine exakte Lösung das Vorhandensein einer Zuordnung zwischen erregender Frequenz und einem extrem großen Schwingungsausschlag ergibt, der an derjenigen Stelle liegt, die auch ohne das Vorhandensein der Flüssigkeit bei entsprechender Erregung in Resonanz kommen würde. Dieses Ergebnis ist physikalisch so plausibel, daß es wohl mit Sicherheit auf Membranen mit anderen Eigenschaften verallgemeinert werden kann. Es erscheint jedoch nicht selbstverständlich, denn es ist ohne die genauere Untersuchung nicht vor auszusehen, ob z. B. der Druckverlauf in der pulsierenden Flüssigkeit sich einer solchen Schwin-

gungsart anpassen kann. Solange sich aber die Membraneigenschaften stetig ändern, dürfte gegen die Verallgemeinerung nichts einzuwenden sein, zumal die stets vorhandene Dämpfung die Verhältnisse weniger extrem macht.

Um jetzt eine brauchbare Näherung für möglichst allgemeine Verhältnisse zu erhalten, werde an die kurze Konvergenzbetrachtung für die Reihe (36) angeknüpft. Es hat sich gezeigt, daß die Stelle des Unendlichwerdens von χ lediglich durch die Konstante κ_1 bedingt ist, während κ_2 hierfür jedenfalls keine Rolle spielt. Auch tritt κ_2 in den Koeffizienten stets mit $(n+1)(n+2)$ dividiert auf, also in einer verhältnismäßig kleinen Zahl. Dies legt den Gedanken nahe, die mit ihm versehenen Glieder zu vernachlässigen.

Dies kommt aber, wie ein Blick auf die grundlegende Differentialgleichung (9) und ihre Ableitung zeigt, darauf hinaus, daß das Integral $\int \chi d\xi$ gestrichen wird, daß also die infolge der Membranbewegung quer zur Kanalachse strömenden Flüssigkeitsmengen gegenüber den in der Längsrichtung pulsierenden vernachlässigt werden.

Für die Zulässigkeit dieses Schrittes spricht folgendes:

Die Membranbreite b ist auf dem größten Teil der Länge klein gegen die Abmessungen der Kanalquerschnitte. Die Membranausschläge sind im Rahmen der üblichen Schwingungstheorie als klein anzunehmen, was auch sicherlich für die Wirklichkeit zutrifft. Es werden also tatsächlich die querfließenden Massen gegen die andern zurücktreten; größere Differenzen sind höchstens in der Nähe der Resonanzstelle zu erwarten. Auch an dieser Stelle werden in Wirklichkeit keine allzu großen Unterschiede auftreten. Auf den ausgleichenden Einfluß der Dämpfung wurde bereits hingewiesen; es sei ferner daran erinnert, daß die Basilarmembran selbst der pulsierenden Flüssigkeit nicht überall direkt ausgesetzt, sondern auf der einen Seite von ihr durch den Ductus cochlearis getrennt ist. Dieser ist mit einer ziemlich zähen Flüssigkeit gefüllt und von der Scala vestibuli, dem Kanal I des Schemas, noch durch die glatte Reißnersche Membran getrennt. Das Hauptschwingungsgebilde ist aber sicherlich die Basilarmembran, und wenn auch wesentliche Längsströmungen im Ductus cochlearis kaum anzunehmen sind, so erscheint es doch naheliegend, daß die Resonanzausschläge der Basilarmembran auf der Reißnerschen nicht annähernd reproduziert werden, sondern sich höchstens in gleichmäßigen verteilten Vibrationen äußern werden. Das bedeutet aber, daß die Längsströmungen in der Scala vestibuli von den Querschwingungen der Membran nicht sehr stark beeinflusst werden können. Auf der anderen Seite

ist zwar die Basilmembran direkt mit der Flüssigkeit der Scala tympani, des Kanals II des Schemas, in Berührung. Dieser scheint jedoch im Durchschnitt einen größeren Querschnitt zu haben, so daß etwaige Strömungen durch die seitliche Bewegung der Membran hier ebenfalls nur wenig ausmachen werden.

Aus alledem wird die Berechtigung hergeleitet, das genannte Integral für die erste Untersuchung zu streichen.

Die Vereinfachung, die hierdurch für die rechnerische Arbeit erzielt wird, ist so groß, daß fast alle Annahmen für die Membran, die Kanäle usw. der Rechnung zugänglich gemacht werden. Denn die Vernachlässigung des Integrals bedeutet nichts anderes, als daß der Verlauf des Flüssigkeitsdruckes bei stillstehender Membran festgestellt werden kann. Damit sind dann die erregenden Kräfte für jedes Membranelement bekannt, und dessen Bewegung ergibt sich ohne weiteres aus den Schwingungsgleichungen eines Massenpunktes.

Dies werde sofort auf das letzte Beispiel angewandt.

Nach Streichung des Integrals läßt sich Gl. (32) sofort integrieren und ergibt mit einer Integrationskonstanten C_1 :

$$\chi = \kappa_3 \frac{C_1 - \lambda}{\kappa_1 \lambda^2 - 1};$$

und da für $\lambda = 0$ auch $\chi = 0$, wird $C_1 = 0$, also:

$$\chi = \frac{\kappa_3 \cdot \lambda}{1 - \kappa_1 \lambda^2}. \quad (40)$$

Wie vermutet, wird die „Resonanzstelle“, an der χ unendlich wird, hierdurch richtig angegeben; gleichzeitig erhalten wir — wenigstens annähernd — die Fortsetzung der Lösung über die kritische Stelle hinaus, wo hiernach die Membran in entgegengesetzter Phase schwingt mit nach dem ovalen Fenster hin abnehmenden Ausschlägen.

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, daß man in vielen Fällen, z. B. dem vorstehenden, die Näherung um einen Grad weiter treiben kann. Wenn man κ_2 zwar nicht als Null, aber als klein voraussetzt, kann man nach einem schon von Helmholtz angewandten Verfahren setzen:

$$\chi = \chi_0 + \kappa_2 \chi_1 + \kappa_2^2 \chi_2 + \dots \quad (41)$$

Setzt man dies in (32) unter Beibehaltung des Integrals ein und faßt die Glieder mit gleichen Potenzen von κ_2 zusammen, so ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$\frac{d}{d\lambda} \left[(\kappa_1 \lambda^2 - 1) \chi_0 \right] = -\kappa_3, \quad (42)$$

$$\frac{d}{d\lambda} \left[(\kappa_1 \lambda^2 - 1) \chi_1 \right] + \kappa_2 \int_1^\lambda \chi_0 d\lambda = 0, \quad (43)$$

usf.

Gl. (42) liefert das gleiche Resultat wie (39) und (40); hiermit ist dann das Integral in (43) auszuwerten, worauf die Gleichung zu integrieren ist. Dies bedeutet nichts anderes, als daß zunächst die Druckverteilung bei stillstehender Membran und hiermit die zugehörige Schwingungsform ermittelt wird, daß dann mit dieser eine verbesserte Druckverteilung und die hierzu gehörigen Ausschläge berechnet werden usf. Voraussetzung ist, daß das Verfahren konvergiert, was sich in jedem Fall ergibt; es hat den Vorteil, daß es auch bei empirisch gegebenen Verhältnissen brauchbar ist, da lediglich Quadraturen vorkommen, die graphisch ausführbar sind.

Eine Nachrechnung für den zuletzt behandelten Fall, wobei die erste Potenz von κ_2 berücksichtigt wurde, ergab, daß die Glieder mit κ_2 Stelle und Art des Unendlichwerdens des Ausschlages nicht beeinflussen. Die Wiedergabe kann unterbleiben.

IV.

Es wird jetzt dazu übergegangen, an Hand der letzten Ausführungen ein Schema nach Fig. 1 ziffernmäßig durchzurechnen, wobei die Dimensionen und sonstigen Daten in ungefähre Übereinstimmung mit den über das menschliche Gehörorgan bekannt gegebenen zugrunde gelegt werden. Eine große Genauigkeit ist hierbei weder zu erwarten noch beabsichtigt, da man schon für die Hauptkonstanten auf ganz rohe Schätzungen angewiesen ist. Man wird daher auch gelegentlich vor Abrundungen u. dgl. nicht zurückschrecken, wenn die Rechenarbeit dadurch verringert und die Einflüsse der Vereinfachungen übersehbar bleiben; es darf nicht vergessen werden, daß es sich hier um die Herausarbeitung von annehmbaren Grundvorstellungen handelt, nicht um die Aufstellung einer bis in die Einzelheiten exakten Theorie.

Die Erregung am ovalen Fenster wird in Übereinstimmung mit dem bisherigen angenommen zu:

$$x_1 = A_1 \cdot \sin \omega t. \quad (44)$$

Die Druckdifferenz $p_1 - p_2$ wird sich dann zusammensetzen aus zwei Gliedern, von denen eines von der Beschleunigung $\frac{d^2 x_1}{dt^2}$, das andere von dem Reibungsglied mit $\frac{dx_1}{dt}$ als Faktor abhängen wird. Es wird also etwa sein:

$$p_1 - p_2 = B (a_0 \sin \omega t + b_0 \cos \omega t), \quad (45)$$

worin a_0 und b_0 als bekannt anzusehende Funktionen von ξ .

Anstatt (45) läßt sich in bekannter Weise schreiben:

$$p_1 - p_2 = p_a \sin (\omega t + \varphi), \quad (46)$$

wobei durch

$$p_a = B \cdot a_0 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{b_0}{a_0}\right)^2} \quad (47)$$

die resultierende Druckamplitude definiert ist, und durch

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{b_0}{a_0} \quad (48)$$

der Winkel, um den diese der Erregung am ovalen Fenster voraneilt.

Gl. (1) geht hiermit über in:

$$m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + r \frac{\partial y}{\partial t} + cy = p_a \sin(\omega t + \varphi). \quad (49)$$

Dies stellt, da m , r , c , p_a und φ lediglich von x abhängig, an jeder Stelle der Membran also zeitlich konstant sind, für jedes Membranelement eine normale erzwungene Schwingung mit Dämpfung dar. Ist also ψ der Winkel, um den die Phase des Ausschlages y gegen die auf das Membranelement einwirkende Kraft nacheilt, so wird in bekannter Weise:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{r\omega}{c - m\omega^2} \quad (50)$$

und

$$y = X \cdot \sin(\omega t + \varphi - \psi), \quad (51)$$

worin

$$X = \frac{p_a \cdot \sin \psi}{r \cdot \omega} = \frac{B}{m\omega^2} \cdot \frac{a_0 \sqrt{1 + \left(\frac{b_0}{a_0}\right)^2}}{\sqrt{\left(\frac{r}{m\omega}\right)^2 + \left(\frac{c}{m\omega^2} - 1\right)^2}} \quad (52)$$

Durch X sind die Maximalausschläge in Abhängigkeit von x oder ξ gegeben; diese treten nicht gleichzeitig auf, da φ und ψ mit ξ variieren; die in jedem Zeitpunkt gleichzeitig vorhandenen Ausschläge sind durch Gl. (51) bestimmt.

Die Form der Membran für jeden Zeitpunkt gibt also Gl. (51); die Kurve $X = f(x)$ ist die Einhüllende für alle Kurven $y = f(t, x)$.

Es sind jetzt die Zahlenwerte aufzustellen und in die Gleichungen einzusetzen.

Für die Kanalquerschnitte wird nach roher Schätzung und Vermutung, in Ermangelung genauer Werte, gesetzt:

$$f_1 = 2,74 (1,40 - \xi) \text{ mm}^2,$$

$$f_2 = 4,80 (1,40 - \xi) \text{ mm}^2,$$

d. h. linear mit ξ abnehmend auf ungefähr $\frac{1}{4}$ des Anfangsquerschnittes, wobei $f_2 = \infty 1,75 f_1$.

Die Koeffizienten für die Kanalreibung werden unter der Voraussetzung ungefähr kreisförmigen Querschnittes in Übereinstimmung mit dem Poisseuilleschen Gesetz:

$$r_1 = \varrho \cdot \frac{8\pi \cdot \nu}{f_1}$$

$$r_2 = \varrho \cdot \frac{8\pi \cdot \nu}{f_2},$$

wobei ν der kinematische Zähigkeitskoeffizient und ϱ die spezifische Masse der Flüssigkeit.

Für ϱ wird der Wert von Wasser abgerundet eingesetzt, nämlich $10^{-7} \frac{\text{g sec}^2}{\text{mm}^4}$, wobei g die Einheit der Kraft; ν wird etwa fünfmal so groß wie bei Wasser gewählt, also zu $\sim 5,0 \frac{\text{mm}^2}{\text{sec}}$.

Diese Schätzung von ν ist vielleicht übertrieben, da die Angaben darin übereinstimmen, daß die Flüssigkeit in den beiden Skalen in bezug auf Zähigkeit ungefähr einer physiologischen Kochsalzlösung gleichkommen, jedenfalls erheblich dünnflüssiger als die im Ductus cochlearis befindliche sein soll. Es wird sich aber zeigen, daß der Einfluß der Kanalreibung nur bei kleinen Frequenzen merklich ist, so daß eine etwaige Überschätzung auf das Gesamtergebn kaum von Einfluß ist.

Durch Einsetzen der bisher genannten Werte in die allgemeinen Druckgleichungen (5) und (6), in denen die Integrale zu streichen sind, durch Integration nach x bzw. ξ und unter Berücksichtigung, daß $p_1 = p_2$ für $\xi = 1$ ergibt sich mit:

$$\frac{1}{f_0} = \left(\frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} \right) \xi = 0 : \\ p_1 - p_2 = -1,40 \cdot \varrho \cdot \frac{F_1 \cdot A_1}{f_0} \cdot l \cdot \omega^2 \times \left(\ln \frac{1,40 - \xi}{0,40} \cdot \sin \omega t + \frac{115,9}{\omega} \cdot \frac{1 - \xi}{1,40 - \xi} \cos \omega t \right). \quad (53)$$

Hierbei ist die durch ω dividierte Konstante 115,9 im zweiten Glied in der Klammer so berechnet, daß ω hier wie üblich in 1/sec einzusetzen ist. Im übrigen kann das Maßsystem noch beliebig gewählt werden. Die Zahl 1,400 rührt von der für die Querschnitte f_1 und f_2 getroffenen Annahme her. Aus dieser Gleichung sind die Werte B , a_0 und b_0 für Gl. (52) zu bestimmen.

Für die Schwingungseigenschaften der Membran liegen noch weniger Anhaltspunkte vor, als für die vorstehend angenommenen Daten. Doch gelingt es, einen ungefähr brauchbar erscheinenden Ansatz in folgender Weise zu finden:

Schon ohne Rechnung kann man vorher sagen, daß die Neigung der Druckkurve, die im Zähler von Gl. (52) enthalten ist, gering sein wird gegenüber derjenigen der Membrankurve. Das Maximum des Ausschlages bei einer bestimmten Frequenz wird daher fast genau bei demjenigen Wert von ξ liegen, für den die Wurzel im Nenner von X ein Minimum wird, was offenbar für

$$\frac{c}{m} \cdot \frac{1}{\omega^2} = 1$$

eintritt. Auf Grund des Verdeckungseffektes

reiner Töne haben nun Wegel und Lane die Schwingungsform der Membran zu bestimmen versucht; aus den hierüber mitgeteilten Werten entnimmt man ganz roh folgende Tabelle für die Lage des Maximums des Ausschlages bei verschiedenen Frequenzen:

Entfernung (mm) vom ovalen Fenster	$\frac{\omega}{2\pi} \frac{1}{\text{sec}}$
7,5	3500
10	2100
20	500.

Dieser Verlauf wird der Art nach ungefähr wiedergegeben, wenn man in $1/\text{sec}^2$ ansetzt:

$$\frac{c}{m} = 1150^2 \left(\frac{1,04}{\xi^2} - 1 \right), \quad (54)$$

wobei über c und m im einzelnen noch nichts angenommen ist.

Daß hierbei $\frac{c}{m}$ für $\xi = 0$ unendlich wird, braucht nicht zu stören; dies würde lediglich bedeuten, daß die ersten Membranteilchen als nicht schwingend angesehen werden. Es wird hiermit nicht behauptet, daß dies zutrifft; doch wissen wir über diese Einzelheiten noch nichts Bestimmtes, so daß es im Rahmen der Überslagsrechnungen zunächst zwecklos erscheint, die Rechnung durch Beseitigung dieses Schönheitsfehlers zu komplizieren. Es kommt hier nur auf den allgemeinen Verlauf an.

Für die Dämpfung der Membran liegen Schätzungen vor. Man nimmt im Durchschnitt für das log. Dekrement δ den Wert 0,1 an, für die hohen Frequenzen etwas niedriger, für die tiefen mehr. Es werden zur Sicherheit etwas höhere Werte eingesetzt, nämlich:

$\delta = 0,1 (1 + \xi)$, und dies führt mit der hier zulässigen Vereinfachung $\delta = \pi \cdot \frac{r}{m} \sqrt{\frac{m}{c}}$ unter Berücksichtigung der für c/m getroffenen Annahme auf:

$$\frac{r}{m \cdot \omega} = \frac{36,6}{\omega} (1 + \xi) \left(\frac{1,04}{\xi^2} - 1 \right), \quad (55)$$

worin wieder auf der rechten Seite ω in $1/\text{sec}$ einzusetzen.

Wird nun noch zur Vereinfachung der Rechnung eine Verhältnisziffer χ_0 eingeführt durch:

$$\chi = \frac{X}{l} = -1,400 \cdot \frac{\rho \cdot F_1 \cdot A_1}{m \cdot f_0} \cdot \chi_0,$$

so wird schließlich:

$$\chi_0 = a \cdot \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{\delta}{a}\right)^2}}{1 + a^2 + (\gamma^2 - 1)^2} \quad (56)$$

mit:

$$\left. \begin{aligned} a &= \ln \frac{1,40 - \xi}{0,40} \\ b &= \frac{b_1}{a} \\ b_1 &= 116 \cdot \frac{1 - \xi}{1,40 - \xi} \\ \gamma &= \frac{1150}{\omega} \cdot \beta \\ \beta &= \frac{1,04}{\xi^2} - 1 \\ a &= 0,0318 \cdot (1 + \xi) \cdot \gamma \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

Man überzeugt sich leicht, daß dies mit den vorstehenden Annahmen übereinstimmt mit Ausnahme der Ziffer in b_1 , die von 115,9 auf 116 aufgerundet ist.

Die Werte a , b , β sind von ω unabhängig; γ und a sind für alle Werte von ω besonders zu berechnen.

Mit diesen Werten ist nun χ_0 nach Gl. (56) für verschiedene Frequenzen verhältnismäßig einfach zu berechnen, womit sich auch γ , d. h. die Membranform ergibt.

Dabei ist nicht zu vergessen, daß außer F_1 noch A_1 , d. h. der Ausschlag des ovalen Fensters, und m , also die Masse der Membran pro Einheit der Fläche, noch unbestimmt gelassen sind. Wird also χ_0 diskutiert, so ist A_1 für die verschiedenen Frequenzen konstant und m von ξ unabhängig vorausgesetzt. Dies soll zunächst geschehen.

Konstantes m würde bedeuten, daß die über $\frac{c}{m}$ getroffene Annahme bis auf eine Konstante das Gesetz für den Verlauf von c , der durchschnitt-

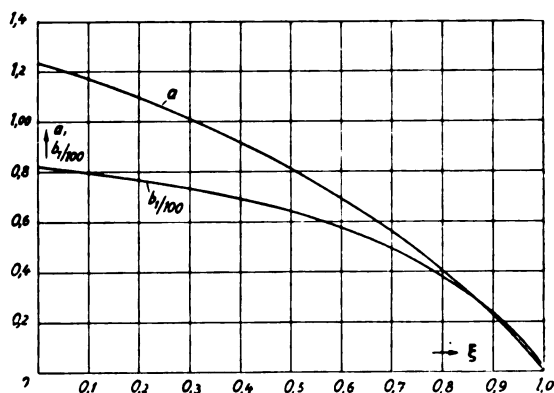


Fig. 4.

lichen rückwirkenden Kraft pro Einheit der Fläche darstellt.

In den Fig. 4 bis 8 sind die Hauptresultate der ziffernmäßigen Berechnung dargestellt, sämtliche Werte sind über der Abszisse ξ , also der Membranlänge aufgetragen.

Fig. 4 zeigt den Verlauf von a und b_1 , also bis auf den jeweiligen Maßstab die Bestandteile der Druckdifferenzen $p_1 - p_2$, und zwar a , soweit die Beschleunigung, b_1 , soweit die Zähigkeit in Frage kommt. Da b_1 noch durch die jeweilige Kreisfrequenz ω zu dividieren ist, spielt die Kanalreibung, wenigstens unter den getroffenen Annahmen, keine große Rolle.

In Wirklichkeit wird der Verlauf der Druckdifferenz über ξ nicht so gleichmäßig sein wie in Fig. 4, da die Querschnitte der beiden Skalen nicht linear, sondern unregelmäßig verlaufen.

Fig. 5 zeigt graphisch den durch die Wahl von $\frac{c}{m}$ gegebenen Zusammenhang zwischen der Frequenz und der Lage der zugehörigen Resonanzstelle auf der Membran. Die Kurve zeigt die allgemein angenommene Tatsache, daß sich die

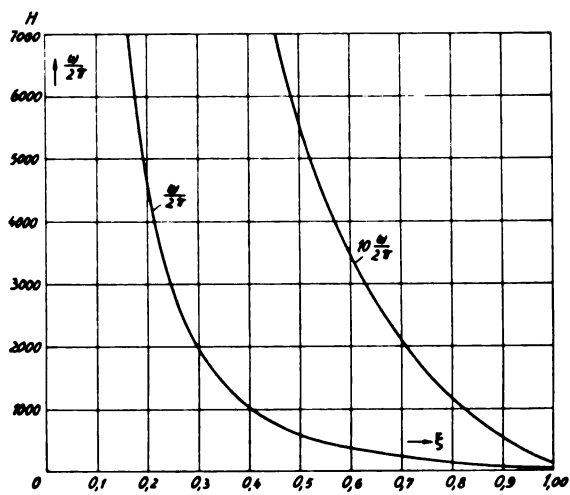


Fig. 5.

hohen Frequenzen auf immer kürzeren Längen zusammendrängen. In einer nach Abschluß der Rechnungen veröffentlichten Arbeit spricht Békésy¹⁾ die Vermutung aus, daß ungefähr $\frac{d\omega}{d\lambda} = \text{konst.}$; dies führt auf eine Exponentialfunktion, durch die sich die als Anhalt zu Grunde gelegten Werte von Wegel und Lane tatsächlich besser erfassen lassen, als durch die hier angenommene Funktion. Eine Wiederholung der Rechnung erschien jedoch im Plane dieser Arbeit nicht erforderlich, da hier mehr Gesichtspunkte als Ziffern gewonnen werden sollen.

In Fig. 6 ist dann die Kurve für $\chi_{0 \max}$ gezeichnet, die bei konstantem A_1 und m die Maximalausschläge der Membran angibt. Die zugehörigen Frequenzen gibt Fig. 5. Ferner sind für drei Frequenzen die zugehörigen Werte von χ_0

1) Békésy, Zur Theorie des Hörens, Physik. Zeitschr. 30, 721, 1929.

eingetragen, also — bis auf den Maßstab — die Maximalausschläge, die die Membran bei den betreffenden Frequenzen an den einzelnen Stellen erfährt.

Das Bild dürfte mit den bisher auf andere Weise gewonnenen Vorstellungen in Anbetracht der rohen Unterlagen befriedigend übereinstimmen, was für die grundsätzliche Richtigkeit der hier entwickelten physikalischen Anschauung und für die Zulässigkeit der eingeführten Näherungen spricht. Verbesserungen und Verfeinerungen sind hiernach leicht vorzunehmen.

Auch für den Verlauf von $\chi_{0 \max}$ dürfte gelten, daß die Kurve in Wirklichkeit weniger regelmäßig gekrümmt ist. Zur genaueren Untersuchung wäre eine Kenntnis des genauen Verlaufs der Querschnitte der Skalen erforderlich, und selbstverständlich spielt die Dämpfung hier-

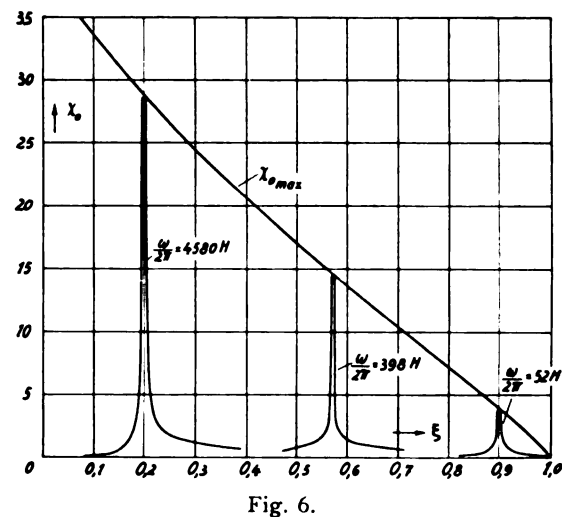


Fig. 6.

für eine ausschlaggebende Rolle. Auch ist nicht gesagt, daß m konstant ist.

Zu den für konstante Frequenz gezeichneten Kurven ist noch zu bemerken, daß sie noch nicht die Membranform selbst darstellen, auch nicht im Augenblick des Maximalausschlages. Die einzelnen Elemente schwingen nicht in gleicher Phase, und da die Dämpfung klein ist, sind die Phasenwinkel gerade in der Nähe des Resonanzpunktes stark verschieden.

Dies zeigen im einzelnen Fig. 7 und 8.

In Fig. 7 ist für $\frac{\omega}{2\pi} = 4580 \text{ H}$ zunächst die Kurve für χ_0 bei vergrößertem Maßstab von ξ gezeichnet. Gleichzeitig sind die Ausschläge der Membran im Augenblick des Maximalausschlages eingetragen; die Werte entstehen aus χ_0 durch Multiplikation mit $\sin \psi$, der nach Früherem leicht zu berechnen ist. Man ersieht, daß die Resonanzstelle hiernach noch viel schärfer aus-

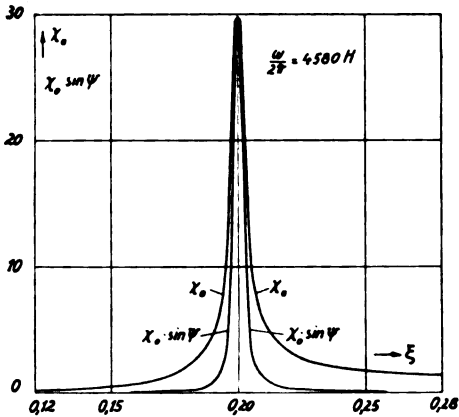


Fig. 7.

geprägt erscheint, als nach der χ_0 -Kurve, jedenfalls für den gewählten Augenblick.

In Fig. 8 sind dann noch die Membranformen für eine vollständige Halbschwingung bei Zeitabständen von $\frac{1}{4} \cdot \frac{\pi}{\omega}$ gezeichnet, und zwar für den niedrigen Wert von $\frac{\omega}{2\pi} = 398 H$ und mit einem gegen die Hauptrechnung auf das Dreifache vergrößerten Dämpfungswert, damit die Kurven auch in der Nähe des Resonanzpunktes gut zu unterscheiden sind. Als Nullpunkt für die Zeit ist der Moment genommen, in dem die Membran den Maximalausschlag nach unten ausführt. Der Einfluß der Kanalreibung ist hierbei der Einfachheit wegen vernachlässigt ($\varphi = 0$).

Die Abbildung bedarf keiner weiteren Erläuterung. Die Membran zeigt während eines großen Teils der Schwingung eine Doppelbiegung, und man darf wohl die Vermutung aussprechen, daß sie diesen Formen infolge des zunächst vernachlässigten Zusammenhangs in

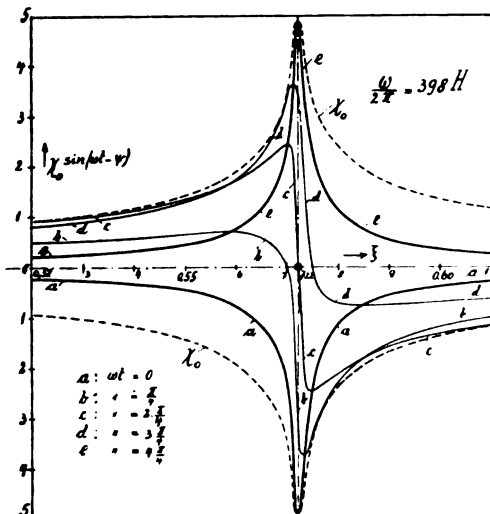


Fig. 8.

der Längsrichtung, verbunden mit ihrer inneren Dämpfung, besonders großen Widerstand entgegengesetzt wird, so daß gerade die Zwischenformen mit doppelter Faltung sich weniger scharf ausbilden werden, als die Überschlagsrechnung ergibt. Dies könnte zur Folge haben, daß die Resonanzstelle noch besonders scharf ausgeprägt ist.

Es wäre nun verlockend, die Rechnung weiterzutreiben und z. B. die Verhältnisse für konstante Druckamplituden am Trommelfell zu diskutieren. Hierzu wäre eine Kenntnis der am ovalen und am runden Fenster bei einem bestimmten Ausschlag auftretenden elastischen Kräfte erforderlich, wofür ich jedoch keine Anhaltspunkte finden konnte. Daraus, daß die hier berechnete Kurve für $\chi_{0 \max}$ bei konstantem A_1 wenigstens in rohem Verlauf mit der von Wegel und Lane bei konstanter Druckamplitude am Trommelfell gezeichneten übereinstimmt, könnte man schließen, daß die elastischen Gegenkräfte an den genannten Verschlussmembranen so groß sind, daß die Trägheitswirkungen der pulsierenden Perilymphe hiergegen nicht viel ausmachen. Dies wäre nicht unmöglich, wenn man bedenkt, daß die Endplatte des Steigbügels, die doch als starr anzusehen ist, das ovale Fenster fast ganz abzudecken scheint, so daß bei einer Deformation der abdichtenden und nachgiebigen Randbänder verhältnismäßig große Kräfte auftreten müssen. Ebenso soll der Versuchung widerstanden werden, absolute Ziffern für die Druckdifferenzen, Membranausschläge usw. zu bestimmen, und zwar aus folgenden Gründen: Zur Gewinnung absoluter Größen wären ebenfalls Schätzungen über die am ovalen Fenster auftretenden Kräfte und Ausschläge erforderlich, die ohne ausführliches Eingehen auf den gesamten Hörapparat nicht möglich sind. Ferner ist noch die schwingende Masse der Membran unbestimmt geblieben, und hierfür fehlen alle Anhaltspunkte, besonders auch deswegen, weil es sich bei dem wirklichen Apparat sicherlich nicht um ein einfaches Schwingungsgebilde handelt; und es wäre wohl vermessen, heute eine ziffernmäßige Annahme über diejenigen Massen und ihren Einfluß zu treffen, die entweder direkt auf der Membran lasten oder sonst mit ihr gekoppelt sind. Nur soviel sei gesagt, daß man auf die Annahme außerordentlich kleiner Verschiebungen des ovalen Fensters und verhältnismäßig großer mitschwingender Massen geführt wird, wenn die Membranausschläge eine plausible Größe nicht überschreiten sollen. Beides ist nicht unwahrscheinlich.

Eine vorläufige Abschätzung darüber, ob der eingeschlagene Berechnungsweg, insbesondere die Vernachlässigung der Integrale in Gl. (9), wirklich zulässig ist, kann man auf folgende Weise vornehmen:

Wie man aus Fig. 7 abmißt, beträgt bei $\frac{\omega}{2\pi} = 4580 H$ das Volumen zwischen Ruhelage der Membran und ihrem größten Ausschlag reichlich gerechnet $0,01 \cdot y_{\max} \cdot l \cdot b$. Die Membranzlänge ist rund 33 mm, die Breite an der betreffenden Stelle etwa 0,15 mm; das aus dem Kanal seitlich entnommene Volumen also etwa $0,01 \cdot 0,15 \cdot 33 \cdot y = 0,05 y \text{ mm}^3$. Der durchschnittliche Ausschlag über die Breite wird $\frac{1}{10}$ der Breite, also 0,015 mm kaum überschreiten können; dies führt auf ein Volumen von 0,00075 mm³. Nimmt

man an, daß dies höchstens $\frac{1}{10} \cdot F_1 \cdot A_1$ werden darf, damit keine wesentlichen Abweichungen von den Berechnungsgrundlagen eintreten, so muß $F_1 \cdot A_1$ mindestens $10 \cdot 0,00075 = 0,0075 \text{ mm}^3$ sein. F_1 kann zu etwa 3 mm² geschätzt werden, dies ergibt für A_1 0,0025 mm, also ein Sechstel von $y_{\max}$. Da das Verhältnis der Größenordnungen der beiden Organe das umgekehrte ist, wie dasjenige der soeben angeschriebenen Ziffern für die Ausschläge, dürften diese zugunsten der Rechnung sprechen. Auch hierüber wird aber eine definitive Aussage erst möglich sein, wenn die Größe von m näher bekannt ist. Wenn dies der Fall ist, dürfte auch der Moment für verfeinerte Rechnungen gekommen sein.

V.

Als Abschluß werde kurz auf die Abweichungen eingegangen, die der wirkliche Apparat gegenüber dem behandelten Schema aufweist.

Da ist zunächst die spirale Windung der Kanäle, die bisher als gerade gestreckt betrachtet wurden. Bekanntlich treten in gekrümmten Kanälen an den Außenwänden größere Drucke

auf als innen, die den infolge der Zentripetalbeschleunigungen auftretenden Massenkräften das Gleichgewicht halten. Nach den mir zugänglichen Skizzen der Schnecke bildet die Reißnersche Membran, die den Druck des Kanals I aufnimmt und überträgt, für diesen die im Sinne der Krümmung äußere Wand, so daß eine gewisse Steigerung des berechneten Druckunterschiedes infolge der Krümmung nicht undenkbar ist.

Von größerer Wichtigkeit erscheint aber die Frage, wie die hier ausgearbeitete Theorie der Schwingungen einer recht einfachen aufgebauten Membran mit dem Verhalten des komplizierten Gebildes in Einklang zu bringen ist, das in Wirklichkeit die beiden Kanäle voneinander trennt.

Hier bieten sich fast von selbst, zum Teil in Übereinstimmung mit älteren Anschauungen, folgende Gedankengänge dar:

Durch die Reißnersche Membran auf der einen, durch die Basilarmembran auf der anderen Seite wird (zusammen mit der Schneckenwand) ein schlauchartiges Gebilde, der Ductus cochlearis, abgegrenzt, der mit einer Flüssigkeit von erheblicher Zähigkeit gefüllt ist. Die Reißnersche Membran ist dünn und glatt; die im Kanal I auftretenden Drucke werden also zweifellos momentan auf die Flüssigkeit des Ductus cochlearis übertragen. Da die in diesem enthaltene Flüssigkeit sehr zähe ist und es sich um außerordentlich rasch wechselnde Druckimpulse handelt, werden sich nennenswerte Längsströmungen hier nicht ausbilden können, die Drucke werden einfach auf die Basilarmembran übertragen. Auf diese Weise wird die von der Außenlymphe ausgehende Druckerregung ausgenutzt, und trotzdem bleiben die im Ductus cochlearis befindlichen Organe von den Wirkungen der pulsierenden Flüssigkeitsmassen geschützt. Diese Organe erfahren lediglich einen allseitigen pulsierenden Flüssigkeitsdruck, wodurch sie in ihren Funktionen nicht gestört werden. Man kann also annehmen, daß die Basilarmembran tatsächlich in ähnlicher Weise zu Schwingungen erregt wird, wie bei dem Schema nach Fig. 1.

Dagegen werden die Schwingungen selbst komplizierter ausfallen, als bisher vorausgesetzt. Fig. 9 stellt zum Teil in Anlehnung an Budde einen schematischen Querschnitt durch die Basilarmembran, die ausschließenden Organe und den Ductus cochlearis dar. Die üblichen Benennungen sind in die Fig. eingetragen.

Die Cortischen Pfeiler sind wohl als starr anzunehmen; ich vermute, daß der äußere auch Druckkräfte überträgt, da sonst die Ausbildung des Gelenkkopfes an der Stelle des Zusammentreffens mit dem inneren nicht verständlich wäre. Ferner erscheint es einleuchtend, daß die von

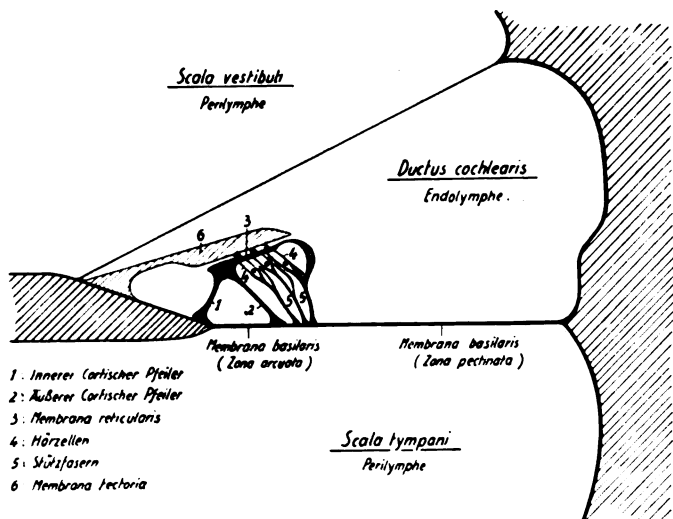


Fig. 9

diesem Gelenkkopf ausgehende Brücke (die *Membrana reticularis*), die die Hörzellen trägt, zwar schwingungsfähig ist, aber keine scharf ausgeprägten Resonanzstellen haben kann. Hieraus scheint mir, ebenfalls ähnlich wie bei O. Fischer und Budde angedeutet, zu folgen, daß die Cortischen Pfeiler zusammen mit der genannten Brücke nur den schwächeren, aber über die Länge gleichmäßiger verlaufenden Schwingungen der Basilmembran folgen werden, da die Bewegungsimpulse am Ansatzpunkte des äußeren Cortischen Pfeilers direkt von der Membran auf das genannte System übertragen werden. Den örtlich scharf konzentrierten Resonanzausschlägen der Basilmembran wird aber die wenig bewegliche, aus Cortischen Pfeilern und Netzmembran bestehende Konstruktion nicht folgen können.

Von Wichtigkeit scheint mir nun, daß von den Hörzellen noch Fasern von festerem Aufbau ausgehen, die auch bereits als „Stützfasern“ bezeichnet sind, und außerhalb des äußeren Cortischen Pfeilers auf der *Zona pectinata* der Basilmembran ansetzen; diese „Stützfasern“ habe ich in möglichster Anlehnung an eine von Budde reproduzierte Zeichnung Helds in Fig. 9 aufgenommen. Die Basilmembran dürfte in dieser Gegend bereits ziemlich freie Bewegungen ausführen und auch ihre Resonanzerscheinungen kräftig äußern. Wenn man nun noch annimmt, daß die „Stützfasern“ als „Übertragungsfasern“ wirken, so hätte man die gewünschte und auf manchen Umwegen bereits erschlossene Funktion, wonach die Hörzellen und die in diesen befindlichen Hörhaare in ausgeprägter Weise durch eine bestimmte Resonanz erregt werden, daß aber die sonstigen, gleichmäßiger verteilten Bewegungen der Basilmembran kaum von Einfluß sind. Bei dieser Erklärung könnte es verwunderlich erscheinen, daß die Übertragungsfasern in so kurzer Entfernung von dem Ansatzpunkt des äußeren Cortischen Pfeilers auf die Basilmembran stoßen. Die bekannte Analogie mit dem Klavier dürfte aber diesen Einwand zerstreuen, wobei die Querfasern der Basilmembran den Saiten, die Stützfasern dem — allerdings mit der Saite festverbundenen — Hammer entsprechen; die Funktion ist eben die umgekehrte wie beim Klavier. Würden die Übertragungsfasern — vorausgesetzt, daß sie überhaupt als solche wirken — in der Mitte der schwingenden Faser aufsetzen, so würden die Schwingungen stark behindert, wahrscheinlich gänzlich verändert werden. Dies wird nicht eintreten, wenn die Fasern nahe dem einen Ende der Saite angreifen. Absichtlich ist in Fig. 9 der Cortische Apparat zusammen mit der Basilmembran in ihrer ganzen Breite wiedergegeben; der Charakter des Schwingungs-

systems scheint mir hierdurch anschaulich zu werden: Querfaser der Basilmembran als Klaviersaite; „Entnahme“ der durchschnittlichen und gleichmäßigen Schwingungen durch den äußeren Pfeiler zur Übertragung auf die Netzmembran; Abtasten der Resonanzausschläge durch die „Stützfasern“; Weiterführung dieser Impulse nach den Hörzellen.

Läßt man der Phantasie einen vielleicht zu weiten Spielraum, so könnte man die Vermutung aussprechen, daß die ganze Netzmembran mit dem von ihr getragenen Apparat dauernd unter Spannung gegen die *Membrana tectoria* anliegt, worauf die bekannte Tendenz des inneren Cortischen Pfeilers, sich aufzurichten, sprechen würde. Dieses System würde dann den Durchschnittsbewegungen der Basilmembran folgen, die durch den äußeren Cortischen Pfeiler übertragen werden, und die „Stützfasern“ würden die bei den Resonanzausschlägen auftretenden lokalen Impulse auf die Hörzellen usw. übertragen, ohne daß hier große Relativ-Bewegungen auftreten. Sollte es ein Zufall sein, daß die „Stützfasern“ ausgesprochene Federform haben, und wäre nicht für die sicherlich vorhandene außerordentliche Feinheit dieses Apparates die Annahme eines möglichst soliden Zusammenhangs plausibler als die von schaukelnden, pendelnden und stauchenden Bewegungen z. B. der Hörzellen und -haare?

Hierüber kann aber nichts Bestimmtes gesagt werden, da anscheinend noch nicht festliegt, ob die *Membrana tectoria* mit der Netzmembran verbunden ist oder frei in die Endolympe hineinragt. Da ihre Funktion ziemlich sicher darin besteht, die Gegenfläche für die Hörhaare zu bilden, müßte in beiden Fällen angenommen werden, daß sie die gleichmäßig verlaufenden Bewegungen der Netzmembran mitmacht. Dies wäre am leichtesten einzusehen, wenn die Verbindung bestände; im anderen Falle wäre erforderlich, daß die Schwingungsbewegungen auf die *Membrana tectoria* durch die Endolympe übertragen werden. Auch dies erscheint nicht unmöglich; die Räume zwischen dem Cortischen Apparat und der Deckmembran sind so schmal, daß ein seitliches Ausweichen der zähen Endolympe bei den hohen Schwingungszahlen kaum anzunehmen ist.

Eine Entscheidung über diese verwickelten Einzelfragen kann hier nicht getroffen werden; die gesamten Ausführungen des letzten Abschnittes sind als Vermutungen anzusehen, die mit aller gebotenen Zurückhaltung geäußert werden.

Zusammenfassung.

Es wird an Hand eines vereinfachten Schemas eine Theorie der Membranschwingungen in der

Schnecke des menschlichen Gehörs entwickelt und durch ziffernmäßige Rechnungen belegt, nach der im Gegensatz zu älteren Anschauungen der Druckausgleich des pulsierenden Labyrinthwassers stets zur Hauptsache durch das Helikotrema hindurch erfolgt. Man hat es hiernach im wesentlichen mit einer hin und her schwingenden Flüssigkeitssäule zu tun, deren Massen- und Reibungsdrucke die Membran in Schwingungen versetzen. Die Gestalt der schwingenden Membran wird ermittelt und diskutiert. Über Vorgänge im Hörapparat, die durch das Schema nicht direkt erfaßt sind, werden einige plausibel erscheinende Vermutungen ausgesprochen.

Kiel, den 24. November 1929.

(Eingegangen 26. Dezember 1929.)

Bestimmung der Konstanten, insbesondere der Kapazität von Strahlungsapparaten¹⁾.

Von Werner Kolhörster.

Meteorologisch-Magnetisches Observatorium
Potsdam.

Systematische Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit neuerer Strahlungsapparate liegen bisher nicht vor. Es erscheint daher angebracht, die Ergebnisse mehrjähriger Erfahrungen über die Genauigkeit, mit welcher die Konstanten solcher Instrumente zu ermitteln sind, kurz zusammenzustellen.

Die Untersuchung bezieht sich auf Ionisationsgefäße mit fest eingebautem Elektrometer ähnlicher Ausführung, wie sie vor einiger Zeit beschrieben worden sind²⁾. Es sei $I_{0,760}$ die Anzahl der Ionenpaare $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$ und $L_{0,760}$ das nutzbare Gasvolumen in cm^3 für 760 mm Hg und $t = 0^\circ$ Celsius, C die Kapazität in cm, e das Elementarquantum in elektrostatischen Einheiten und dv/dt der Voltverlust in der Zeiteinheit, so ist unter Voraussetzung der Sättigung

$$I_{0,760} = \frac{C}{e \cdot L_{0,760}} \cdot \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{300}$$

die Ionisierungsstärke in I . Hiernach sind also dv/dt , $L_{0,760}$ und C die zu bestimmenden Größen.

1) Vgl. hierzu V. F. Heß und A. Reitz, Zur Kapazitätsbestimmung von Strahlungsapparaten. Phys. Zeitschr. 31, 284, 1930.

2) W. Kolhörster, Physik. Zeitschr. 27, 62, 1926.

Die Ermittlung des Voltverlustes dv/dt geschieht unter Verwendung von Eichkurven, aus welchen die zu den abgelesenen Skalenteilen gehörigen Spannungen entnommen werden. Die Aufnahme der Eichkurven mit Hilfe von Anodenbatterien und hochohmigen Voltmetern ist einfach und außerordentlich sicher, doch sollte man nur Präzisionsvoltmeter verwenden, weil die gewöhnlichen Instrumente vielfach zu ungenau sind. Die Eichkurven verlaufen durchaus stetig und sind mit Ausnahme des Anfangs nur schwach, aber gesetzmäßig gekrümmt. Ihre zeitliche Konstanz bleibt so gut gewahrt, daß zwischen monatelang auseinander liegenden Eichkurven kaum Unterschiede auftreten. Früher zeigten sich manchmal nach Transporten und starken mechanischen Erschütterungen Parallelverschiebungen in den Kurven, die heute kaum mehr vorkommen. Im übrigen sind dadurch bedingte Fehler für die Messungen selbst unwesentlich, da sie bei der Differenzbildung herausfallen. Änderungen des Neigungswinkels der Eichkurven, die Fehler verursachen würden, wurden bei Schlingenelektrometern noch niemals beobachtet. Die Elektrometer konnten dadurch weiter verbessert werden, daß es gelang, ungekittete Fadensysteme zu bauen. Nach alledem ist bei der Unabhängigkeit von Druck- und Temperaturschwankungen der Voltverlust dv/dt mindestens auf ± 1 Proz. genau zu ermitteln.

Die Ausmessung des Volumens L der gebräuchlichen Ionisationsgefäße von einigen Litern Inhalt läßt sich durch Auswägen mit Wasser auf wenige Promille genau ermitteln. Da jedoch die Gefäße im allgemeinen nicht mit Gas normaler Dichte s_0 gefüllt sind, und die Ionisierungsstärke der Dichte in dem verwendeten Bereich proportional geht, so muß noch auf Normalbedingungen reduziert werden durch

$$L_{0,760} = L \cdot \frac{s}{s_0} = L \frac{p}{760(1 + \alpha t)},$$

d. h. man braucht Druck und Temperatur des Füllgases. Durch Einbau kompensierter Aneroide mit attachierten Thermometern ist man in der Lage, die Gasdichte auf $\pm 0,5$ Proz. sicher zu bestimmen. Hierfür einfach die beim Schließen der Gefäße beobachteten Drucke und Temperaturen allein zu benutzen, wie es früher meist geschah, ist zu ungenau. Die mit Instrumenten ohne besondere Dichtekontrolle bestimmten Eveschen Zahlen können daher kaum mehr den heutigen Ansprüchen genügen. Noch ist zu erwägen, ob durch Ablesemikroskope Ladesonde und Elektrometernaufbau sogenannte tote Ecken von Einfluß sind, in denen wegen geringerer Feldstärke ganz verschiedene Sättigungsbedingungen herrschen. Man trug dem früher Rechnung, indem

man die toten Ecken als Obelisk, bezogen auf die Mitte des Ionisationsraumes, bestimmte und von dem ausgewogenen Volumen abzog, also die in ihnen gebildeten Ionen überhaupt vernachlässigte. Diese Unsicherheit hat man mehr und mehr dadurch beseitigt, daß die ins Innere hineinragenden Teile wie die Sonde möglichst dicht an die Wand verlegt oder wie der Mikroskop-tubus konisch ausgebildet wurden. Es gelingt dann, die Korrekturen wegen toter Ecken so klein zu machen, daß sie praktisch bedeutungslos werden. Eine experimentelle Kontrolle bietet hierfür auch die Sättigungsstromkurve, die man zur Ermittlung des verwendbaren Meßbereiches der Instrumente sowieso kennen muß. Als Beispiel einer solchen Bestimmung an einem 4 Liter-Apparat bei Ionisation durch $\beta\gamma$ -Strahlen eines Radium-Präparates sei Zahlentafel 1 gegeben.

Zahlentafel 1.

Mittlere Spannung	Stromstärke	
200 Volt	71,5 I.	Praktische Sättigung (71,5 $\pm$ 0,2) I = (71,5 I $\pm$ 0,3 Proz.)
180 „	71,6 „	
160 „	71,4 „	
140 „	71,3 „	
120 „	71,7 „	
100 „	71,4 „	Sättigungsdefizit
90 „	70,5 „	
80 „	69,6 „	
70 „	68,6 „	
60 „	67,1 „	
50 „	64,0 „	

Man sieht, daß der Mittelwert der Stromstärke zwischen 200 und 100 Volt genügend konstant ist, um praktisch als Sättigungsstrom zu gelten. Ein Einfluß toter Ecken macht sich also nicht bemerkbar. Praktische Sättigung zwischen 200 und 100 Volt würde bei den üblichen Abmessungen und der Annahme gleichmäßiger Feldverteilung vom Elektrometer zu den Wandungen etwa 25 bis 12 Volt/cm bedeuten. Unter 100 Volt nimmt bei 4 Liter-Apparaten das Sättigungsdefizit rasch zu, während bei 2 Liter-Apparaten erst bei 80 Volt Zunahme erfolgt. Es ist daher empfehlenswert, die angegebenen Grenzen bei den eigentlichen Beobachtungen nicht zu unterschreiten. Gute Trocknung der Füllgase ist allerdings Voraussetzung, um die erforderliche hohe Beweglichkeit der Ionen zu gewährleisten. Steigt das Sättigungsdefizit, so kann man ziemlich sicher auf ungenügende Trocknung schließen. Hierfür ist dann meist eine ganz geringe Undichtigkeit des Ionisationsgefäßes verantwortlich, die sich bei der

Dichtekontrolle mit Aneroid zu erkennen gibt.

Die Bestimmung der Kapazität des Elektrometersystems¹⁾ kann bei den kleinen Werten von beiläufig 0,4 cm nur dann als gesichert gelten, wenn verschiedene Methoden zu gleichem Ergebnis führen. Denn Formkapazität und andere Einflüsse treten unter den besonderen Verhältnissen bei Strahlungsapparaten derart stark hervor, daß sie von vornherein noch nicht einmal abzuschätzen sind. Z. B. liefert die Differenzmethode ($C_{E1+ \text{Sonde}} - C_{\text{Sonde}}$) zwar in sich gut übereinstimmende, aber vielfach bis 40 Proz. zu kleine Kapazitätswerte. So blieben nur zwei grundsätzlich verschiedene Methoden verwendbar, nämlich Stromeichung und Ladungsteilung, evtl. noch eine Kombination beider.

Zur Stromeichung wurden folgende Verfahren ausgeführt. 1. Stromeichung mit α -Ionisation unter Verwendung eines sattdicken Präparates von grauschwarzem U_3O_8 von bekanntem Stromwert²⁾. 2. Desgleichen mit $\beta\gamma$ -Ionisation unter Benutzung von Ladesonde und berechenbarem Zusatzkondensator³⁾.

Die Stromeichung mit einem U_3O_8 -Standard von bekanntem Stromwert I ergibt die gesuchte

Kapazität $X = \frac{I}{dv/dt}$, wenn dv/dt die beobachtete

Entladungsgeschwindigkeit des Elektrometers bezeichnet. Das Verfahren setzt voraus, daß die Sättigungsbedingungen im Ionisationszylinder in demselben Umfange erfüllt sind wie in dem Vergleichsinstrument, welches zur Bestimmung des Stromwertes des Standards dient. Inwieweit dies zutrifft, ist gesondert zu untersuchen. Der Vorteil dieser einfachen Methode besteht darin, daß die Kapazität frei von irgendwelchen Einflüssen der Ladesonde gemessen wird. Von Nachteil ist, daß der Ionisationszylinder geöffnet und mit aktiver Substanz beschickt werden muß. Die Gefahr einer Infektion und Erhöhung der Eigenstrahlung läßt sich umgehen, indem man für die Messungen einen besonderen Ionisationszylinder benutzt, der dem endgültig verwendeten möglichst gleichkommt. Bedenken wegen nicht absoluter Gleichheit der Zylinder sind bedeutungslos.

Das zu den Messungen benutzte U_3O_8 -Präparat war nach dem U_3O_8 -Standard der Reichsanstalt kopiert und mit diesem verglichen wor-

1) Anlaß zu dieser besonderen Untersuchung gab ein Briefwechsel mit Herrn Heß, in dessen Verlauf wir uns entschlossen, unabhängig voneinander die Kapazität unserer Instrumente zu bestimmen und gleichzeitig darüber zu berichten.

2) Vgl. St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität, S. 271, Leipzig 1927.

3) R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. 31, 921, 1928.

den¹⁾. Bei 1 cm² strahlender Fläche betrug sein Stromwert $1,732 \cdot 10^{-3}$ stat. E. oder 31,176 Volt pro min für 1 cm Kapazität, so daß die natürliche Zerstreuung des Zylinders immer unter 1 Proz. dieses Wertes blieb. Der Strahler wurde im Ionisationszylinder so aufgestellt, daß die Mitte seiner kreisrunden Fläche ungefähr senkrecht unter der Mitte des Elektrometersystems stand. Eine Verschiebung in der Horizontalen bis zu 1 cm machte auf die Stromstärke nichts mehr aus. In der Vertikalen konnte durch verschieden lange Rohre das Präparat dem Elektrometer beliebig genähert werden. Dabei nahm die Stromstärke zunächst zu und blieb dann zwischen 3,8 und 2,8 cm Abstand von der Elektrometerritte konstant. Die durch das Einbringen des Präparats bedingte geringe Kapazitätsänderung ließ sich in der Weise bestimmen, daß mit einer genau gleich gearbeiteten Attrappe besondere Strommessungen im Ionisationsgefäß unter Einwirkung von $\beta\gamma$ -Ionisation ausgeführt wurden. Die Korrektur ergab sich bei 3,8 bzw. 2,8 cm Abstand des Präparates vom Elektrometer zu 1 bzw. 2 Proz. Als Beispiel einer Meßreihe von je 5 Sätzen zu drei verschiedenen Zeiten sei Zahlentafel 2 gegeben, welche sich auf das 2 Liter-Instrument bezieht. Wie man sieht, stimmen die für Abstände von 3,8 bzw. 2,8 cm von der Elektrometerritte erhaltenen Werte sehr gut überein.

Zahlentafel 2.
Stromeichung mit α -Ionisation
(2 Liter-Apparat 5504).

Abstand Präparat-Elektrometerritte	Kapazität in cm			Mittel
3,8 cm	0,378	0,381	0,381	0,380
2,8 „	0,377	0,380	0,379	0,379

Da jedoch wegen der hohen Ionisierungsdichte bei dieser Anordnung gewisse Bedenken bestanden, so wurde versucht, durch verminderten Druck die Ionendichte aufzulockern. Dann kann das Präparat direkt an der Zylinderwand bleiben, so daß keine Kapazitätsänderung eintritt (wie festgestellt wurde). Aber wegen der geometrischen Bedingungen würden bei Verminderung des Druckes sehr bald α -Teilchen die Seitenwände des Ionisationsgefäßes erreichen und dort vorzeitig absorbiert werden. Infolgedessen wurden die Strahlen durch eine kurze kegelförmige Blende meßbar und soweit beschränkt, daß die Ionisationswirkung aller austretenden Strahlen auch dann noch voll ausgenutzt werden konnte,

1) Herrn Bothe bin ich für Überlassung der Mittel des Radium-Laboratoriums der Reichsanstalt zu ganz besonderem Danke verpflichtet.

wenn ihre Reichweite den Abstand zwischen Präparat und Elektrometer schon wesentlich überschritt. Die auf diese Weise erhaltenen Kapazitätswerte stimmten mit den nach dem ersten Verfahren gemessenen so überein, daß das angegebene, einfachere Verfahren ohne Druckänderung als zuverlässig gelten kann.

2. Die Stromeichung mit $\beta\gamma$ -Strahlen unter Verwendung von Zusatzkondensatoren ist eine Anpassung an das von Millikan und Cameron¹⁾ benutzte Verfahren. Wegen Einzelheiten kann daher auf die beiden Autoren verwiesen werden. Es beruht auf drei Messungen der Entladungszeit des Elektrometers unter Einwirkung einer passend gewählten γ -Strahlenquelle. Zunächst wird die Zeit t_1 bestimmt, in welcher die Fäden zwischen bestimmten Skalenteilen ablaufen, dann wird die Sonde und ein kleiner Zylinderkondensator mit dem Elektrometer verbunden und nunmehr ebenso die Zeit t_2 gemessen, in welcher die Fäden dieselben Skalenteile durchlaufen. Schließlich wird dasselbe für einen zweiten längeren aber sonst ganz gleichen Zylinderkondensator wiederholt, woraus man t_3 erhält. Dann ist die gesuchte

$$\text{Kapazität } x = \frac{C \cdot t_1}{t_3 - t_2},$$

wobei

$$C = \frac{1}{2} \frac{l}{\log nat(a/b)}$$

(l Längendifferenz der beiden Zylinderkondensatoren, a und b äußerer bzw. innerer Zylinderdurchmesser). Das Auftreten der Zeitdifferenz ($t_3 - t_2$) ist zwar prinzipiell recht unerwünscht, weil die Meßgenauigkeit außerordentlich beeinträchtigt wird, aber es braucht die Sondenkapazität nicht bekannt zu sein, weil sie herausfällt. Es bleibt daher nur die aus der Längendifferenz der beiden Zylinderkondensatoren exakt zu berechnende Kapazität, da beide Kondensatoren gleiche Randbedingungen aufweisen.

Das von den Herren Heß und Reitz (l. c.) ausgearbeitete Verfahren ist diesem insofern ähnlich, als an Stelle der zu berechnenden Zusatzkapazität die experimentell zu bestimmende des Systems Elektrometer + Sonde benutzt wird.

Eine Korrektur wegen der Volumina der Zusatzkondensatoren L_2 bzw. L_3 (L_1 ist Volumen des Ionisationsgefäßes) kann noch angebracht werden, so daß sich ergibt

$$x = \frac{C \cdot t_1}{(1 + L_2/L_1)t_3 - (1 + L_3/L_1)t_2}.$$

Dabei wird angenommen, daß die Ionisierungsstärke in den Zusatzkondensatoren sich ebenso, wie im Ionisationsgefäß verhält. Dagegen spricht

1) R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. 31, 912, 1928.

Zahlentafel 3.

Stromeichung mit		Ladungsteilung mit			Mittel
$U_3 O_8$ 1	Zusatz- kondensator 2	Harms- Kondensator 3	Wulf- Kondensator 4	Schwingung 5	$\frac{1+4+5}{3}$
4 Liter-App. 0,57 ₆	0,61 ₃	0,57	0,56 ₂	0,57 ₀	0,569
0,41 ₉	0,48 ₃	0,40 ₃	0,41 ₈	0,41 ₈	0,417
0,38 ₉	0,44 ₇	0,38	0,39 ₉	0,38 ₆	0,391
2 Liter-App. 0,37 ₉	0,38 ₅	0,38	0,38 ₅	0,38 ₀	0,381
0,33 ₉	0,36 ₁	0,33	0,34 ₄	0,34 ₂	0,342
0,34 ₄	0,37 ₃	0,34	0,34 ₈	0,34 ₀	0,344

daß Evesche Zahlen für engere Gefäße anwachsen. Ferner spielt in der hier benutzten Abänderung die Ladesonde doch noch eine Rolle, weil ihre Kapazität die Zeiten t_2 und t_3 derartig vergrößert, daß die Differenz als solche großer Zahlen weniger genau zu messen ist. Man könnte daran denken, die Ladesonde durch eine kürzere Verbindung mit kleinerer Kapazität zu ersetzen. Jedoch ist wegen der zentralen Lage des Elektrometersystems keine wesentliche Verbesserung damit zu erzielen. Auch sind die hier benutzten Systeme viel zu winzig, um ein direktes Ansetzen der Innen-Elektroden der Zylinderkondensatoren zu ermöglichen. Schließlich erfordert die Justierung der Innenelektrode außergewöhnliche Genauigkeit, da die geringsten Änderungen schon ganz erhebliche Fehler bei der kleinen Vergleichskapazität zustande bringen. Nach alledem wurde dies Verfahren aufgegeben, weil es nicht gelang, die Werte sicher zu reproduzieren. Bei asymmetrischen Elektrometern, von denen Teile bis in die Nähe der Zylinderwandungen reichen, liegen die Verhältnisse günstiger; solche Elektrometer haben größere, also leichter zu messende Kapazität, doch sind sie aus diesem Grunde weniger empfindlich und besitzen ungleichmäßigere Feldverteilung.

3. Für die Ladungsteilung gilt folgendes: Sei das Elektrometer durch Vermittelung der Ladesonde zur Spannung V_1 aufgeladen, die man im übrigen nicht abzulesen braucht, so wird nach Abdrehen und Erden der Sonde die Spannung V_2 gemessen. Auf der Elektrometerekapazität X befindet sich also die Elektrizitätsmenge $X \cdot V_2$. Verbindet man die Sonde wieder mit dem Elektrometer, wobei die Gesamtkapazität $(E + S)$ sei, so liest man das Potential V_3 ab, und es gilt $X = (E + S) \cdot V_3 : V_2$.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß $(E + S)$ sowie V_3/V_2 unsicher auf ± 1 Proz. sicher zu bestimmen sind.

Zur Messung der Kapazität $(E + S)$ von etwa 3 cm wurden geeichte Wulf-Kondensatoren¹⁾

und die Normalkapazitätsmeßbrücke der Reichsanstalt¹⁾ in Verbindung mit dem Differentialkondensator nach Zickner²⁾ benutzt, um Anschluß an diesen Standard zu haben, während die Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig³⁾, mit Harms-Kondensator⁴⁾ arbeitete.

In der Zahlentafel 3 sind einige Ergebnisse zusammengestellt, wie sie im Laufe der Untersuchungen bei denselben Instrumenten aber verschiedenen Elektrometersystemen erhalten wurden. Es handelt sich um Mittelwerte aus mindestens je einem Satz von mindestens 10 Beobachtungen bei der Ladungsteilung oder je 5 Einzelbeobachtungen bei den Stromeichungen. Höchste und tiefste Einzelwerte schwanken um nicht mehr als ± 1 Proz. der hier gegebenen Mittelwerte.

Es zeigt sich, daß, abgesehen von der Stromeichung mit $\beta\gamma$ -Ionisation und Zusatzkondensator, welche meist zu hohe und nie mit Sicherheit reproduzierbare Werte lieferte, die anderen Methoden eine so bemerkenswerte Übereinstimmung unter sich aufweisen, daß in ihnen systematische Fehler nicht anzunehmen sind.

Man wird also bei kleinerer Sondenkapazität am einfachsten und schnellsten mit Ladungsteilung zum Ziele kommen, und die Bestimmung der Elektrometer + Sondenkapazität $(E + S)$ mit den jeweils zur Verfügung stehenden Instrumenten ausführen.

Eine Messung aus 10 Einzelwerten erfordert rund eine Stunde.

Für Instrumente mit Ladesonden höherer Kapazität, insbesondere magnetische Sonden ist man zu direkter Bestimmung auf Stromeichung mit $U_3 O_8$ -Präparaten oder auf das von den

1) E. Giebe und G. Zickner, Arch. f. El. **11**, 109, 1922.

2) G. Zickner, Jahrb. drahtl. Tel. **25**, 26, 1925. Herrn Zickner möchte ich auch an dieser Stelle für seine Unterstützung bei diesen Messungen herzlich danken.

3) Der Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig bin ich für die Ausführung dieser ergänzenden Messungen zu großem Danke verpflichtet.

4) F. Harms, Physik. Zeitschr. **5**, 47, 1904.

1) Th. Wulf, Physik. Zeitschr. **26**, 354, 1925.

Herren Heß und Reitz (l. c.) entwickelte Verfahren angewiesen. Indirekt kann man jedoch, wenn man über ein Radiumpräparat gemessener Stärke verfügt und die Evesche Zahl der Ionisationsgefäße irgendwoher kennt, auch daraus die Kapazität ableiten. Allerdings sind die Eveschen Zahlen sehr stark von den Versuchsbedingungen abhängig, so daß bei derartigen Vergleichsmessungen mit einer Unsicherheit von mehreren Prozenten zu rechnen sein dürfte. Nimmt man jedoch diese Fehlergrenze mit in Kauf, so ist die Methode außerordentlich bequem. Wegen des Einflusses der Sekundärstrahlung der Umgebung¹⁾ müssen die Versuchsbedingungen, unter denen die Eveschen Zahlen gewonnen worden sind, reproduzierbar definiert sein. In unserem Falle wurde das Instrument in einem genügend großen Zimmer auf einem üblichen Laboratoriums-Stelltisch aus Holz (Tischplattendurchmesser 38 cm, Dicke 4 cm) aufgestellt. Der Abstand Apparatmitte Boden betrug 140 cm, mindestens ebenso weit war der Raum nach allen anderen Richtungen hin frei. Zwischen Decke (4 m hoch) und Apparat hing das Radiumpräparat von $0,724 \cdot 10^{-3}$ gr ungefähr 80 cm über der Instrumentenmitte. Als Mittel für die Eveschen Zahlen ergaben sich für das

$$\begin{aligned} 4 \text{ Liter-Instrument } K_{0,760} &= 5,42 \cdot 10^9 \\ &K_{0,Fe760} = 5,95 \cdot 10^9, \\ 2 \text{ Liter-Instrument } K_{0,760} &= 5,77 \cdot 10^9 \\ &K_{0,Fe760} = 6,37 \cdot 10^9 \end{aligned}$$

mit einer Differenz der Einzelwerte unter ± 1 Proz.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die für die Messung der Ionisierungsstärke in Betracht kommenden Größen bei Strahlungsapparaten derzeitiger Bauart mit einer Genauigkeit von ± 1 Proz. meß- und reproduzierbar sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die Mittel zu der Untersuchung besonders gedankt.

1) Vgl. V. F. Heß, Physik. Zeitschr. **14**, 610, 1913.

Weihnachten 1929.

(Eingegangen 13. Januar 1930.)

Zur Kapazitätsbestimmung von Strahlungsapparaten.

Von V. F. Hess und A. Reitz.

Die Übereinstimmung zwischen den Angaben verschiedener Autoren hinsichtlich der Absolutwerte der durch die kosmische Ultrastrahlung (Höhenstrahlung) erzeugten Ionisation läßt auch heute noch manches zu wünschen übrig. Der größte Teil dieser Unstimmigkeiten wird — worauf von verschiedenen Autoren bereits hingewiesen worden ist — auf Abweichungen in den Kapazitätsbestimmungen der betreffenden Strahlungsapparate zurückzuführen sein.

Daher besteht ein dringendes Bedürfnis nach verlässlicheren Methoden zur Bestimmung sehr kleiner Elektrometerkapazitäten (unter 1 cm). In den letzten Jahren hat man versucht, mittels der besonders durch Zickner in der Physik.-Techn. Reichsanstalt und durch V. D. Poll und J. Groeneveld bei Philips (Eindhoven) ausgebildeten, vortrefflichen Schwingungsmethode weiter zu kommen¹⁾, ferner haben R. A. Millikan und G. H. Cameron²⁾ die Stromeichungsmethode mit Zusatzkapazität versucht, von denen im vorausgehenden Artikel Herrn Kolhörsters ja schon die Rede ist.

Der erreichte Genauigkeitsgrad kann in diesen und anderen Methoden erheblich überschätzt werden, wenn man nicht, wie es Herr Kolhörster nunmehr getan hat, die Resultate verschiedener Methoden miteinander vergleicht.

Bei so kleinen Kapazitäten, wie sie die Elektrometersysteme der Strahlungsapparate aufweisen, spielt der Einfluß der sogenannten Formkapazität eine sehr bedeutende Rolle und manche Methoden scheinen diesem Einfluß nicht voll Rechnung zu tragen. Wie bedeutend dieser Einfluß ist, mag durch folgende Zahlen illustriert werden: Wenn man die nach irgendeiner Methode bestimmte Kapazität der Ladesonde von der nach gleicher Methode bestimmten Gesamtkapazität (Ladesonde plus Fadensystem) bei einem der neueren Kolhörsterschen Strahler subtrahiert, ergeben sich für das Fadensystem Kapazitäten von beiläufig 0,3 cm, während die richtigen Werte der Kapazität des Fadensystems (nach völligem Abdrehen der Ladesonde) um 0,5 cm liegen.

Die im vorhergehenden Artikel beschriebene Kapazitätseichung des Fadensystems nach der Strommethode mittels eines α -strahlenden U_3O_8 -Präparats nach W. Kolhörster ist völlig frei von den erwähnten Einflüssen, hat aber, wie der Autor selbst bemerkt, ebenso wie die Millikan-

1) J. Clay, Amsterd. Proceed. **32**, 1091—1097, Nr. 10, 1928.

2) R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. (2) **31**, 912, 1928.

Cameronsche Methode den Nachteil, daß das Gehäuse des Strahlers zum Zwecke der Kapazitätsbestimmung geöffnet werden muß, was stets eine gewisse Gefahr für den Apparat mit sich bringt, weshalb Herr Kolhörster noch ein zweites Verfahren (das der Ladungsteilung) benutzt. Wir haben unabhängig davon schon seit Jahresfrist mit mehreren Exemplaren des Kolhörsterschen Zweischlingenstrahlungsapparats und einem Wulf-Kolhörsterschen Strahler mit magnetischer Sonde ein anderes Verfahren der Absolutbestimmung der Kapazität ausgearbeitet, welches sich durchaus bewährt hat und das wir nun beschreiben wollen. Das Fadensystem mit angedrehter Ladesonde hat bei den erwähnten Instrumenten eine Gesamtkapazität $C = 5$ bis 7 cm, die mit dem Th. Wulfschen Zylinderkondensator mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann. Wir verwendeten die von Wulf¹⁾ beschriebene „zweite Methode“ mit zwei von der Physik.-Techn. Reichsanstalt in Charlottenburg neu geeichten Wulfschen Zylinderkondensatoren²⁾ (geliefert von der Firma E. Leybolds Nfg., Köln a. Rh.); der Strahler wird mittels der Ladesonde mit dem Zylinderkondensator verbunden und hoch aufgeladen (abgelesenes Potential V_1 Volt). Dann trennt man den Kondensator von der Ladesonde, das Potential sinkt ein wenig (V_2). Hierauf wird die Ladesonde (plus dem Fadensystem) geerdet und sofort wieder mit dem Kondensator verbunden. Das System zeigt nun ein kleineres Potential (V_3), das aber gar nicht abgelesen zu werden braucht und man verkleinert nun durch Drehen der Mikrometerschraube des Kondensators die Kapazität so lange, bis das ursprüngliche Potential (V_1) wieder erreicht ist. Bedeutet k die einer vollen Umdrehung der Mikrometerschraube entsprechende Kapazitätsänderung (bei unserem Kondensator im Mittel $0,486$ cm, pro $1/100$ Umdrehung also rund $0,005$ cm) und waren n Umdrehungen nötig, um V_1 wiederherzustellen, so ist die zu bestimmende Gesamtkapazität C des Fadensystems mit angelegter Ladesonde

$$C = n \cdot k \cdot \frac{V_1}{V_2}.$$

Nach diesem Verfahren lassen sich die hier in Betracht kommenden Kapazitäten (etwa 5 bis 8 cm) auf etwa $0,3$ Proz. genau ermitteln. Das Verfahren ist ungemein einfach, präzise und allgemein empfehlenswert, zumal es eigentlich von der Spannungseichung des Instruments unabhängig ist. (V_1 und V_2 können hinlänglich genau in Skalenteilen ausgedrückt werden.)

1) Th. Wulf, Physik. Zeitschr. **26**, 354, 1925.

2) Herrn Prof. Wulf möchte ich auch hier noch für die leihweise Überlassung eines dieser Kondensatoren herzlich danken.

Um nun die Kapazität c des Fadensystems allein zu ermitteln, verwendeten wir eine Strommethode bei künstlicher Ionisation durch β - und γ -Strahlen: Zunächst wird der Normalverlust des Systems (in Volt/sec oder Skalenteile pro Sek.) mit und ohne Ladesonde ermittelt entsprechend dem Sättigungsstrom, verursacht durch Wandstrahlung des Gefäßes, kosmische Ultrastrahlung, Mauerstrahlung und Isolationsverlust): Diese Stromstärke sei bei abgedrehter Ladesonde

$$i_0 = c \cdot w_1 \quad (1)$$

(w_1 bedeutet also den Spannungsverlust des Systems allein pro sec ohne Radiumpräparat). Bei an das Fadensystem angelegter Ladesonde wird diese Stromstärke i'_0 im allgemeinen etwas größer sein als i_0 , da ja ein zweiter Isolator (die Quarzglasfassung der Ladesonde) hinzukommt:

$$i'_0 = C \cdot w_2. \quad (2)$$

Sodann wird ein eingeschmolzenes Radium- oder Mesothorpräparat von passender Stärke (z. B. $0,1$ mg *Ra*-äquivalent) in solcher Entfernung vom Strahler befestigt, daß die Wanderung der Elektrometerfäden einerseits bei abgedrehter Ladesonde nicht zu rasch (etwa 10 Skalenteile einseitig in 40 bis 60 Sekunden), andererseits bei angedrehter Ladesonde nicht zu langsam wird (z. B. 10 *ScT* in 600 sec). Bei dieser durch Radium verursachten Ionisierungsstärke sei die erzeugte Sättigungsstromstärke i .

Der beobachtete Gesamtstrom bei abgedrehter Ladesonde ist dann

$$i + i'_0 = c \cdot w_3, \quad (3)$$

wobei w_3 den beobachteten sekundlichen Spannungsverlust einschließlich der Radiumwirkung bedeutet.

Bei ungeänderter Stellung des Radiumpräparats wird nur eine Reihe von Bestimmungen des Spannungsverlustes pro Sekunde w_4 bei an das Fadensystem angelegter Ladesonde durchgeführt. Dieser entspricht der Stromstärke

$$i + i'_0 = C \cdot w_4. \quad (4)$$

Subtraktion von (1) und (3) bzw. (2) und (4) liefert

$$i = c (w_3 - w_1) = C (w_4 - w_2), \quad (5)$$

woraus sich die gesuchte Kapazität des Fadensystems direkt ergibt zu

$$c = C \cdot \frac{w_4 - w_2}{w_3 - w_1}. \quad (6)$$

Nachdem C vorher z. B. elektrostatisch gemessen wurde, läßt sich also die ganze Bestimmung durch vier Messungen von Voltverlusten pro Zeiteinheit erledigen.

Die Meßbedingungen werden um so günstiger sein, je kleiner die Kapazität der Ladesonde

relativ zu der des Fadensystems ist. Im folgenden soll gezeigt werden, daß bei den bisher handelsüblichen Apparaten von Kolhörster trotz des ungünstig hohen Wertes des Verhältnisses $C/\epsilon = 12$ bis 16 die erreichbare Genauigkeit noch immer ausreicht. Beiden Kolhörster-Strahlern neuester Type 1929 (kleinere Ladesondenkapazität)¹⁾ liegen die Verhältnisse noch wesentlich günstiger.

Ein großer Vorteil der geschilderten Methode liegt darin, daß die ausgeführte Kapazitätsbestimmung völlig unabhängig von der Spannungseichung des Instrumentes ist und durchgeführt werden kann, auch wenn man die Eichung der Elektrometerskala in Volt gar nicht zur Verfügung hat. Man braucht hiezu nur darauf zu achten, daß man die (dann in ScT . auszudrückenden) Spannungsverluste $w_1 - w_4$ sämtlich im gleichen Bereich der Okularskala (z. B. ScT . 70—50) durchführt. Es ist günstig, die Bewegung des linken und rechten Fadens unabhängig und gleichzeitig mit zwei Stoppuhren zu verfolgen und die Mittelwerte der Durchlaufzeiten rechts und links zu verwenden.

Zwei kleine Korrekturen sind noch anzubringen: Bei angedrehter Ladesonde ist zu berücksichtigen, daß auch der Raum außerhalb des Strahlers durch das Radium und die übrigen Ionisatoren ionisiert ist und man muß, um definierte Verhältnisse zu schaffen, die normale Deckkappe über dem Ladeknopf aufschrauben. Da-

durch ist dieser in einem im Vergleich zum Volumen der Strahlers sehr kleinen Raum eingeschlossen, in dem natürlich ebenfalls Sättigungsstrom herrscht. Die Ionisierungsstärke in diesem Raum wird wegen der Nähe der Gefäßwände wohl etwas höher sein, als im Strahler selbst. Doch fällt das überhaupt nicht ins Gewicht, nachdem dieses Hohlvolumen nur 25 ccm, das Strahlervolumen aber 4200 ccm beträgt. Der beobachtete Wert ($w_4 - w_2$) ist also noch durch 1,004 zu dividieren.

Weiters ist es natürlich besser, die bei angelegter Ladesonde anzustellenden Beobachtungen von w_2 und w_4 so auszuführen, daß während jeder Messung die Kappe aufgeschraubt bleibt. Dadurch aber ist die Gesamtkapazität C etwa um das 1,01-fache vergrößert, so daß die mittels Wulf-Kondensator (bei abgenommener Schutzkappe der Ladesonde) gemessenen Werte der Gesamtkapazität noch mit dem Faktor 1,011 zu multiplizieren sind, um den bei aufgesetzter Kappe entsprechenden Wert der Gesamtkapazität zu erhalten. In den Formeln (1) bis (6) sei unter C bereits der so korrigierte Wert der Kapazität Fadensystem plus Ladesonde (mit aufgesetzter Schutzkappe) verstanden.

Bevor wir die Resultate der Messungen an verschiedenen Apparaten besprechen, seien noch numerische Werte einer typischen Meßreihe angeführt:

Apparat II

$$w_1 = 0,0115 \text{ V/sec}$$

$$w_2 = 0,0035 \text{ „}$$

$$w_3 = 0,6416 \text{ „}$$

$$w_4 = 0,0530 \text{ „}$$

$$w_4 - w_2 = 0,0495$$

$$w_3 - w_1 = 0,6301$$

$$C = 7 \cdot 36 \text{ daher } \epsilon = 0,578 \text{ cm.}$$

$$\frac{w_4 - w_2}{w_3 - w_1} = 0,0785$$

Jeder der Werte w_1 bis w_4 war durch Mittelwertbildung aus 5 bis 10 Einzelmessungen gewonnen.

Um nun die erreichbare Genauigkeit zu prüfen, wurden an vier Apparaten von uns beiden ganz unabhängig und zu um Monate auseinander liegenden Terminen derartige Meßreihen wiederholt durchgeführt.

Die folgende Tabelle gibt die in den einzelnen Messungsreihen erhaltenen Resultate, verglichen mit den nach dem Verfahren der Ladungsteilung erhaltenen, von der Firma Günther & Tegetmeyer angegebenen Kapazitätswerten.

Ein Vergleich der Einzelwerte zeigt, daß die Abweichungen vom Mittelwerte bei den Apparaten von der Zwischlingentype²⁾ Kolhörsters (mit mechanischer Ladesonde I, II, IV) im allgemeinen bei etwa 1 Proz. liegen. Beim Wulf-

Kolhörsterschen Apparat III mit magnetischer Ladesonde sind die Abweichungen etwas größer, was darauf zurückzuführen ist, daß diese Sonde bei unserem Instrument manchmal schlechten Kontakt gibt, was (wenn es bemerkt wird) nur durch Klopfen am Apparat beseitigt werden kann. Immerhin können bei den Bestimmungen von w_4 und besonders w_2 dadurch manchmal größere Abweichungen verursacht werden.

Die Übereinstimmung der Mittelwerte der Kapazitäten mit den vom Fabrikanten angegebenen, nach dem Verfahren der Ladungsteilung, also rein elektrostatisch ermittelten Werten ist bei Apparat I, II und IV ausgezeichnet (± 1 Prozent), bei Apparat III mittelmäßig (etwa ± 5 Proz.). Diese Übereinstimmung ist recht bemerkenswert, denn sie zeigt, daß die Angaben der Firma Günther & Tegetmeyer auch bei diesen kleinen Kapazitäten doch recht verlässlich sind. Doch darf nicht verschwiegen werden, daß in manchen Fällen, besonders vor dem Jahre

1) Vgl. die vorhergehende Arbeit von W. Kolhörster.

2) Physik. Zeitschr. 27, 62, 1926.

Tabelle I.

Apparat Nr.	C	$\frac{w_4 - w_2}{w_3 - w_1}$	ϵ (nach der Strom- methode)	ϵ (nach der Methode der Ladungsteilung)
I	7,66 cm	$\begin{cases} 0,0716 \\ 0,0702 \\ 0,0717 \end{cases}$	$\begin{matrix} 0,548 \text{ cm} \\ 0,537 \text{ cm} \\ 0,549 \text{ cm} \\ \text{Mittel: } 0,546 \text{ cm} \end{matrix}$	<u>0,55 cm</u>
II	7,36 cm	$\begin{cases} 0,0784 \\ 0,0786 \\ 0,0774 \end{cases}$	$\begin{matrix} 0,577 \text{ cm} \\ 0,578 \text{ cm} \\ 0,569 \text{ cm} \\ \text{Mittel: } 0,575 \text{ cm} \end{matrix}$	<u>0,57 cm</u>
III (Februar 1929)	5,45 cm	$\begin{cases} 0,1481 \\ 0,1553 \\ 0,1549 \\ 0,1528 \end{cases}$	$\begin{matrix} 0,807 \text{ cm} \\ 0,846 \text{ cm} \\ 0,844 \text{ cm} \\ 0,832 \text{ cm} \\ \text{Mittel: } 0,832 \text{ cm} \end{matrix}$	<u>0,78 cm</u>
III (November 1929)	5,44 cm	$\begin{cases} 0,1520 \\ 0,1513 \\ 0,1494 \end{cases}$	$\begin{matrix} 0,827 \text{ cm} \\ 0,823 \text{ cm} \\ 0,813 \text{ cm} \\ \text{Mittel: } 0,821 \text{ cm} \end{matrix}$	<u>0,78 cm</u>
IV	7,649 cm	$\begin{cases} 0,0609 \\ 0,0594 \\ 0,0585 \end{cases}$	$\begin{matrix} 0,465 \text{ cm} \\ 0,454 \text{ cm} \\ 0,447 \text{ cm} \\ \text{Mittel: } 0,455 \text{ cm} \end{matrix}$	<u>0,44 cm</u>

1928 Abweichungen von bis zu 30 Proz. festgestellt werden konnten. Bei den neuesten Formen der Kolhörsterschen Strahlungsapparate werden, wie Herr Kolhörster in dem vorhergehenden Aufsatz zeigt, diese Kapazitätsbestimmungen nach der Methode der Ladungsteilung verlässlicher sein, als bei den älteren Apparaten (1926—1928), bei denen das Verhältnis C/ϵ etwa 12 bis 16 beträgt.

Unser Stromeichungsverfahren bleibt bei allen Typen der Strahler gleich gut anwendbar. Eine Einzelmessung von ϵ erfordert, wenn man sie mit größter Sorgfalt durchführt und w_1 und w_2 vor und nach den Radium-Messungen (w_3 und w_4) mehrmals bestimmt, etwa 4—5 Stunden. Voraussetzung der Durchführbarkeit der Messung ist gute Isolation der Ladesonde (trockene Luft).

Das in der vorhergehenden Abhandlung Herrn Kolhörsters erwähnte einfache Verfahren der Kapazitätsmessung durch „Bestimmung der Eveschen Zahl“¹⁾ wird zu Orientierungszwecken von Herrn Kolhörster und dem einen von uns¹⁾ schon seit langer Zeit angewendet. Der Absolutwert der Eveschen Zahl wird jedoch von so mannigfachen Umständen beeinflusst, daß man bei nicht völlig genauer Reproduktion der Standard-Versuchsbedingungen mit einer

1) Vgl. V. F. Hess, Physik. Zeitschr. 14, 610 bis 617, 1913.

Fehlergrenze von einigen Prozent wird rechnen müssen. Apparate verschiedener Type, z. B. der Wulf-Kolhörstersche Apparat¹⁾ und der Kolhörstersche Zweischlingenapparat können, wie man aus der folgenden Tabelle II entnehmen kann, Unterschiede der Eveschen Zahl von 10 Proz. ergeben. Bei Apparaten gleicher Type betragen die Abweichungen verschiedener voneinander unabhängiger Messungen im allgemeinen weniger als ± 2 Proz., wie die folgende Tabelle zeigt (siehe Apparat I und IV).

Die Angaben von Apparat I und IV beziehen sich wieder auf das normale Kolhörstersche Instrument mit ca. 4 Liter Rauminhalt und Zweischlingenelektrometersystem, die von III auf den Wulf-Kolhörsterschen Apparat mit Temperaturkompensation und magnetischer Ladesonde. Unsere zahlreichen Bestimmungen der Eveschen Zahl K an älteren Apparaten sind nicht berücksichtigt, da bei diesen die Temperatur und Druck des Füllgases nicht so gut definiert waren. Überhaupt sind die Messungen von K bei den Strahlungsapparaten erst dann besser definierbar geworden, als sich die Firma Günther & Tegetmeyer (Braunschweig) über unseren und anderer Fachkollegen Wunsch entschloß, in das Instrument ein Präzisionsaneroid und ein Thermometer

1) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Phys. 5, 107, 1921.

Tabelle II.

Evesche Zahlen (K) bei Strahlungsapparaten.

Apparat Nr.	K (760 mm, 0° C) (ohne Korrektion auf Absorption der γ -Strahlen in der Wand des Apparates)	K' (760 mm, 0° C) (korrigiert auf Ab- sorption der γ - Strahlen in der Wand des Strahlers)
I (Februar 1929)	$5,61 \cdot 10^9$	$6,11 \cdot 10^9$
III (Februar 1929)	$6,15 \cdot 10^9$	$6,71 \cdot 10^9$
III (Dezember 1929)	$6,24 \cdot 10^9$	$6,81 \cdot 10^9$
IV (November 1929)	$5,48 \cdot 10^9$	$5,98 \cdot 10^9$

einzubauen. Dadurch kann man jetzt endlich auch sofort etwa eintretende Undichtigkeiten des Apparats feststellen.

Bei den in Tab. II aufgeführten Bestimmungen von K sind die erhaltenen Ionisationswerte stets auf 760 mm Druck und 0° C umgerechnet. Die Zahlen K bedeuten die unter diesen Verhältnissen durch die γ -Strahlen eines geeichten Radiumpräparats im Strahler selbst hervorgerufene Ionisation (wobei wohl die Absorption der γ -Strahlen in den Hüllen des Präparats, nicht aber in der Wand des Strahlers berücksichtigt wurde). Die Zahlen K' in Tab. II sind auch auf die γ -Strahlen-Absorption in der 3 mm dicken Zinkwand (App. I, III) oder in der 2,5 mm dicken Walzeisenwand (App. IV) korrigiert und daher unmittelbar mit den unter ziemlich gleichartigen Verhältnissen gemessenen von Herrn Kolhörster am Schlusse seiner Abhandlung gegebenen Werten von K vergleichbar. Der Korrektionsfaktor beträgt für die Absorption in einer 3 mm dicken Zinkwand 0,917.

Bei unseren Messungen wurde das Radiumröhrchen (0,401 mg Ra) horizontal seitlich vom Apparat in 160 cm Entfernung an einem Stativ befestigt, innerhalb eines 2 mm dicken Bleirohres. Der Apparat stand 120 cm über dem Fußboden auf einem 3 cm dicken Holztischchen und war von den Wänden des Zimmers allseits mindestens 2,5 m entfernt.

Unser Mittelwert K' für die Zweischlingeninstrumente I und IV ($6,04 \cdot 10^9$) weicht aber immerhin vom Kolhörsterschen Wert für gleiche Apparattypen ($5,95 \cdot 10^9$) noch um 1,5 Proz. ab. Man muß jedenfalls feststellen, daß man umgekehrt, bei Bestimmung der Kapazität eines

Strahlers aus der gegebenen Eveschen Zahl der gleichen Apparattypen Abweichungen von mehreren Prozent wird in Kauf nehmen müssen. Diese Methode wird daher nach wie vor nur zu Orientierungszwecken empfohlen.

Eine Wiederholung der Eveschen Versuche¹⁾ mit Ionisationskammern aus dünnster Aluminiumfolie und aus Papier zeigt, daß die γ -Strahlenwirkung von Radium in Luft (ohne Sekundärstrahlung der Gefäßwand) eine Evesche Zahl von etwa $4,65 \cdot 10^9$ (bezogen auf Luft von 0° u. 760 mm) ergibt. In Metallgefäßen kann die Evesche Zahl keinesfalls kleiner als $5 \cdot 10^9$ sein. Wenn einzelne Autoren erheblich kleinere Werte angeben, z. B. Büttner²⁾ $3,5 \cdot 10^9$, Clay³⁾ $3,81 \cdot 10^9$ (wohl bei Zimmertemperatur), so zeigt dies nur, daß die Kapazitäten der von ihnen verwendeten Apparate erheblich zu niedrig angenommen waren.

Graz, Lehrkanzel für Experimentalphysik an der Universität.

1) A. S. Eve, Phil. Mag. (6) **22**, 651, 1911.

2) K. Büttner, Zeitschr. f. Geophysik **2**, 187, 1926.

3) I. Clay, l. c. S. 1.

(Eingegangen 13. Januar 1930.)

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München Dr. Ing. Alfred Treibs und Dr. Ing. Hermann Fink für Gärungschemie und angewandte Chemie, an der Universität Berlin Dr. Werner Kolhörster für Physik.

Ernannt: Der Leiter des Physikalisch-chemischen Laboratoriums der Metallbank Frankfurt a. M. Professor Dr. Hans Ritter v. Halban zum ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Zürich, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Wien Dr. Ludwig Eckhart zum ord. Professor für darstellende Geometrie an der gleichen Hochschule, der Privatdozent für darstellende und projektive Geometrie an der Technischen Hochschule Wien Dr. Leopold Krames zum a. o. Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

Gestorben: Der ord. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule in Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Robert Franz Pschorr.

Gesuche.

Theoretischer Physiker

mehrere Arbeiten (Hydrodynamik, Wellenmechanik),
sucht Assistentenstelle
an Universität oder technischer Hochschule.

Angebote erb. unt. **S.H.25** an den Verlag der Physik. Ztschr.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.30 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis 4.90 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 15.30, im Ausland 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 7

Ausgegeben am 1. April 1930

Nr. 803. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

F. Hopfner, Zur Dreiaxigkeit der Erdfigur und Begründung der Lehre von der Isotomie. S. 289—296.

Originalmitteilungen:

M. J. Nacken, Die Schwärzung photographischer Platten durch Elektronenstrahlen. S. 296 bis 306.

R. Sänger, Bestimmung des elektrischen Momentes eines Moleküls aus dem Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstanten. S. 306—315.

Th. Wulf, Ein neues Hochspannungselektrometer. (Erste Mitteilung.) (Mit Tafel II.) S. 315—323.

J. Vrede, Über Detektoren. S. 323—332.

G. Goubau, Eine Methode zur Untersuchung von Echos bei der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in der Atmosphäre. (Mit Tafel III.) S. 333—334.

W. Widder, Ein einfaches Übungsgerät zum Nachweis des Gesetzes von Gay-Lussac und zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der Luft. S. 334—335.

O. Prochnow, Zur Blitzforschung. (Mit Tafel IV.) S. 335—338.

Besprechungen:

Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VIII, 1: A. Eucken, Energie- und Wärmeinhalt. S. 338—339.

F. Schmid, Das Zodiakallicht. S. 339.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 59: Eisen, Teil A, Lfg. 1. S. 340.

J. R. Carson, Elektrische Ausgleichsvorgänge und Operatorenrechnung. S. 340.

W. H. Westphal, Physik. S. 341.

M. v. Rohr, Joseph Fraunhofers Leben, Leistungen und Wirksamkeit. S. 341.

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik. I. Bd., 3. Teil, 11. Auflage: Akustik. S. 342.

H. Fletcher, Speech and Hearing. S. 342.

Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. Heft 310. S. 343.

O. v. Schubert, Die dreijährige Luftdruckwelle. S. 343.

R. Defant, Meteorologie. 5., umgearbeitete Auflage. S. 343.

H. Haalck, Die gravimetrischen Verfahren der angewandten Geophysik. S. 344.

H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente und ihre Anwendung auf biologische, agrikulturchemische und mineralogische Aufgaben. S. 344.

Personalien. S. 344. — Gesuche. S. 344.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat

Quarz

Flußspat

Gips u. Glimmer

Steinsalz

Glas

B. Halle Nachfl.

Optische Werkstätten

Berlin-Steglitz



Überragend

sind unsere überall bekannten
aschefreien Filter Nr. 589 und 590.

Mit unseren

Rundfiltern

Faltenfiltern

Extraktionshülsen

Filtrirpapieren in Bogen

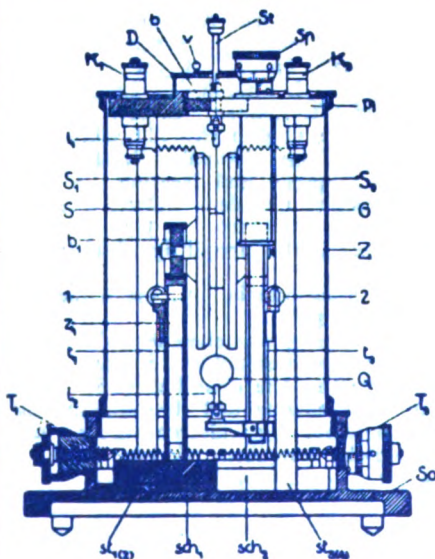
bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für
jedes Laboratorium.

*Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden
Interessenten, versenden wir kostenfrei.*

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinland

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvano-
meter und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über
einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 7

1. April 1930

Redaktionsschluß für Nr. 9 am 10. April 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

- F. Hopfner, Zur Dreiachsichtigkeit der Erdfigur und Begründung der Lehre von der Isostasie. S. 289.

Originalmitteilungen:

- M. J. Nacken, Die Schwärzung photographischer Platten durch Elektronenstrahlen. S. 296.
R. Sänger, Bestimmung des elektrischen Momentes eines Moleküls aus dem Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstanten. S. 306.
Th. Wulf, Ein neues Hochspannungselektrometer. (Erste Mitteilung.) Mit Tafel II. S. 315.
J. Vrede, Über Detektoren. S. 323.
G. Goubau, Eine Methode zur Untersuchung von Echos bei der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in der Atmosphäre. Mit Tafel III. S. 333.

- W. Widder, Ein einfaches Übungsgerät zum Nachweis des Gesetzes von Gay-Lussac und zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der Luft. S. 334.
O. Prochnow, Zur Blitzforschung. Mit Tafel IV. S. 335.

Besprechungen:

- Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VIII, 1: A. Eucken, Energie- und Wärmeinhalt. S. 338.
F. Schmid, Das Zodiakallicht. S. 339.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Systemnummer 59: Eisen, Teil A, Lieferung 1. S. 340.
J. R. Carson, Elektrische Ausgleichsvorgänge und Operatorrechnung. S. 340.
W. H. Westphal, Physik. S. 341.
M. v. Rohr, Joseph Fraunhofers

- Leben, Leistungen und Wirksamkeit. S. 341.
Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik. I. Band, 3. Teil, 11. Auflage: Akustik. S. 342.
H. Fletscher, Speech and Hearing. S. 342.
Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. Heft 310. S. 343.
O. v. Schubert, Die dreijährige Luftdruckwelle. S. 343.
R. Defant, Meteorologie. Fünfte, umgearbeitete Aufl. S. 343.
H. Haalck, Die gravimetrischen Verfahren der angewandten Geophysik. S. 344.
H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente und ihre Anwendung auf biologische, agrikulturchemische und mineralogische Aufgaben. S. 344.

Personalien. S. 344.

Gesuche. S. 344.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Zur Dreiachsichtigkeit der Erdfigur und Begründung der Lehre von der Isostasie.

Von F. Hopfner.

Es sind bald 15 Jahre her, seitdem die Frage nach der Dreiachsichtigkeit der Erdfigur durch F. R. Helmert¹⁾ wieder zur Diskussion gestellt worden ist; seither wird diese Frage in der geodätischen und geophysikalischen Literatur beständig erörtert. Nach Helmert haben noch A. Berroth²⁾ und zuletzt W. Heiskanen³⁾ aus den zu ihrer Zeit vorliegenden Schwerekräftmessungen dreiachsige Erdfiguren berechnet.

1) Neue Formeln für den Verlauf der Schwerekräft im Meeresniveau beim Festlande, Berl. Akad. Ber. 41, 1915.

2) Die Erdgestalt und die Hauptträgheitsmomente A und B der Erde im Äquator aus Messungen der Schwerekräft, Gerlands Beitr. z. Geoph. 14, 1916.

3) Untersuchungen über Schwerekräft und Isostasie, Veröffentl. d. Finnischen Geodät.-Inst. 4, Helsingfors 1924; Ist die Erde ein dreiachsiges Ellipsoid?, Gerlands Beitr. z. Geoph. 19, 1928, s. auch Astr. Nachr. 5562, 232. Bd., 1928.

Letzterer erhielt, nachdem er die Beobachtungen isostatisch reduziert hatte, 345 m für den Unterschied $a-b$ der beiden Halbachsen im Äquator; die große Achse schneidet den Erdäquator in den Punkten 18^0 und 198^0 östlicher Länge von Greenwich; für die Abplattung längs des 18 . Längengrades hat sich $1/294,3$ und längs des 198 . Längengrades $1/299,0$ ergeben. Diese Resultate stimmen mit den Ergebnissen Helmerts und Berroths in qualitativer Hinsicht gut überein. Auch diese haben übrigens die Schwerekräftmessungen einem im Wesen isostatischen Reduktionsverfahren unterworfen. Beide reduzierten nämlich die beobachteten Schwerekräftwerte nach der sogenannten Freiluftformel auf die Niveaufläche in Meereshöhe, d. h. sie reduzierten die Beobachtungswerte so, als ob die Anziehung der über diese Niveaufläche herausragenden Massen (Kontinente) nichts zum beobachteten bzw. reduzierten Schwerekräftwerte beitragen würde. Dieser Vorgang läßt sich offensichtlich nur durch die Annahme physikalisch begründen, daß der sichtbare Massenüberschuß durch einen unsichtbaren Massen-

defekt ausgeglichen wird. Die Reduktion nach der Freiluftformel ist sonach ein, wenn auch primitives isostatisches Reduktionsverfahren.

Die befriedigende Übereinstimmung zwischen den erzielten Ergebnissen ließ die Dreiaxialität der Erdfigur trotz des bestehenden Widerspruches zwischen diesem Ergebnis und der Theorie von den Gleichgewichtsfiguren als nahezu gesichert erscheinen. Erst in den letzten Jahren ist die Dreiaxialität der Erde hauptsächlich von M. Bossolasco¹⁾, K. Mader²⁾ und R. Schwinners³⁾ mit gewichtigen Einwänden ernstlich in Zweifel gezogen worden. Obzwar die Frage noch keineswegs geklärt ist und sie von Mader⁴⁾ in allerletzter Zeit sogar zu einer interessanten Alternativfrage erweitert worden ist, besteht doch bereits die Möglichkeit zu einem abschließenden Urteil über die bisher vorliegenden dreiaxialen Erdfiguren von Helmert, Berroth und Heiskanen, wenn der Beurteilung die mathematisch-physikalische Theorie von der Erdfigur nach H. Bruns⁵⁾ zugrunde gelegt wird.

1. Die mathematische Erdfigur.

Bruns versteht unter der Erdfigur die Schar der Niveauflächen im mechanischen Kraftfeld der Erde; hierdurch wird die Erforschung der Erdgestalt auf die Untersuchung der Kräftefunktion der Erde zurückgeführt. Diese stellt sich als die Summe zweier Kräftefunktionen dar:

$$W = V + \frac{1}{2} \omega^2 (x^2 + y^2);$$

die erste ist das Anziehungspotential des Erdkörpers, die zweite die Kräftefunktion der Fliehkraft. Da somit die Theorie aus dem Potentialbegriff entwickelt wird, ist sie auf den Fall sowohl isostatischer als auch nichtisostatischer Lagerung der Massen in der Erdkruste anwendbar. Aus den Eigenschaften der Kräftefunktion W und ihrer beiden ersten Ableitungen sowie aus deren Verhalten, insbesondere an den Sprungstellen der Dichte, folgt eine Reihe allgemeiner Sätze über

1) Sur éllipticité de l'équateur terrestre, Paris Compt. Rend. **187**, 1928, **188**, 238 u. 694, 1929.

2) Der Einfluß der Verteilung von Wasser und Land auf die Trägheitsmomente A und B der Erde im Äquator, Gerlands Beitr. z. Geoph. **18**, 1927; vgl. auch M. Brillouin, Centre de gravité et moments d'inertie des océans, conséquences mécaniques, Bull. géodésique **11**, 1926, **18**, 1928; K. Jung, Die Wirkung der Kontinente und Ozeane auf die Differenz $A-B$ der Hauptträgheitsmomente der Erde im Äquator, Zeitschr. f. Geoph. **4**, 1928; R. Wavre, Sur les moments d'inertie de l'ellipsoïde terrestre, Genf, Soc. de phys., C. R. **46**, 1929.

3) Über die Gestalt der Erde, Zeitschr. f. Geoph. **2**, 214, 1926.

4) Die dreiaxiale Erdfigur und die Isostasie, Gerlands Beitr. z. Geoph. **22**, 1929.

5) Die Figur der Erde, Berlin 1878.

die Gestalt der Niveauflächen der Erde, also der Geoid.

Für das Potential V setzt man die Existenz einer konvergenten Entwicklung nach allgemeinen Kugelfunktionen

$$V = \sum_{i=0}^{i=\infty} \frac{y_i}{r^{i+1}}$$

voraus; y_i ist Funktion der $2i+1$ Konstanten $A_i^{(p)}$, $B_i^{(p)}$, deren Wert von der Massenordnung im Erdkörper abhängt. Es liegt daher kein Grund zu der Annahme vor, daß der Absolutbetrag der Konstanten $A_i^{(p)}$, $B_i^{(p)}$ für wachsende, aber endliche Werte von i beständig abnimmt¹⁾. Verlegt man den Ursprung des Koordinatensystems in den Schwerpunkt und läßt die Koordinatenachsen mit den Hauptträgheitsachsen des Erdkörpers zusammenfallen, so ist bekanntlich

$$\begin{aligned} y_0 &= E, y_1 = 0, \\ y_2 &= -\frac{3}{2} \left[C - \frac{1}{2} (A+B) \right] \left(\sin^2 \psi - \frac{1}{3} \right) \\ &\quad + \frac{3}{4} (B-A) \cos 2(\lambda - \lambda_0) \cos^2 \psi; \end{aligned}$$

unter E die Erdmasse und unter $C > B > A$ die Hauptträgheitsmomente der Erde verstanden.

Man pflegt mit Bruns

$$\left. \begin{aligned} U &= \frac{y_0}{l} + \frac{y_2}{l^3} + \frac{1}{2} \omega^2 (x^2 + y^2), \\ T &= \sum_{i=3}^{i=\infty} \frac{y_i}{r^{i+1}}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

also

$$W = U + T$$

zu setzen, wodurch die Kräftefunktion in zwei wesentlich verschiedene Bestandteile zerlegt wird; nur die Restfunktion T ist von der örtlich bedingten Massenordnung im Erdinnern abhängig; U ist nämlich nur eine Funktion der Erdmasse und der Hauptträgheitsmomente.

Die weitere Theorie befaßt sich hauptsächlich mit dem Vergleiche der beiden Flächen gleichen Potentialwertes $W = K$ und $U = K$. Die letztere Fläche — das Niveausphäroid — zeigt Symmetrie zur xy -Ebene und ist überdies eine Rotationsfläche, wenn die Hauptträgheitsmomente A und B in der Äquatorebene der Erde als gleich groß angesehen werden. Unter dieser Voraussetzung unterscheidet sich das Niveausphäroid kaum von einem Rotationsellipsoid gleicher äquatorealer Halbachse und gleicher Abplattung. Die Ableitung von U nach der äußeren Normalen $\partial U / \partial N = -\gamma$ liefert die Schwerkraftbeschleunigung.

1) Vgl. hierzu die Ausführungen R. Schwinners S. 290 a. a. O. 3.

nigung in einem Punkte des Niveausphäroids. Man nennt γ die theoretische Schwere, da in ihr die Wirkung der örtlichen Massenordnung wegen $T=0$ nicht in Erscheinung tritt. Aus demselben Grunde kommt auch im Clairautschen Theorem $\alpha + \beta = \frac{5}{2} \varphi$ die Wirkung der örtlichen Massenordnung nicht zum Ausdruck; denn, wie bekannt, läßt sich das Theorem aus den Oberflächenwerten von $\partial U / \partial N$ in der Weise ableiten, daß man sie für den Äquator und die Pole des Niveausphäroids bildet und sodann passend miteinander verbindet.

Das Niveausphäroid $U=K$ hat Bruns als die für die wissenschaftlich orientierte Geodäsie geeignetste, gewissermaßen schon von der Natur selbst gegebene Bezugsfläche bezeichnet. Die Abweichungen N des Geoids $W=K$ von diesem Niveausphäroid gleichen Potentialwertes in der Richtung der Normalen gibt das Theorem von Bruns

$$N = - \frac{T}{\gamma \cos \varepsilon} \quad (2)$$

(N positiv im Außenraum des Geoids),

in dem ε den Winkel bezeichnet, den die Normalen in den Schnittpunkten der Lotlinie mit den beiden Flächen untereinander einschließen. Der Wert der Restfunktion T mißt daher, von dem nahezu konstanten Nenner abgesehen, die Abweichungen des Geoids vom Niveausphäroid. Die Hebungen und Senkungen des Geoids sind also, wie die sie erzeugenden Massenunregelmäßigkeiten, als nur örtliche Erscheinungen zu werten, wenn auch die Abweichungen bei der für die Erde vorliegenden Wasser- und Landverteilung sich über weite Gebiete erstrecken können. Einer Hebung des Geoids über das Niveausphäroid gleichen Potentialwertes entspricht ein positiver, einer Senkung ein negativer Wert der Restfunktion.

2. Folgeerscheinungen der isostatischen Reduktionsverfahren¹⁾.

Die Lehre vom Massenausgleich, die sogenannte Isostasie, fordert bekanntlich, daß sich sowohl die sichtbaren als auch die unsichtbaren Massenunregelmäßigkeiten der Erde derart kompensieren, daß in einer gewissen Tiefe eine Ausgleichsfläche des Druckes, d. h. eine Niveaufläche, von solcher Beschaffenheit existiert, so daß auf gleichen Flächenelementen, denen aber immerhin lineare Dimensionen von einigen hundert Kilometern zukommen können, annähernd gleich große Massen lagern. Die isostatische Reduktion besteht daher im Wesen darin, daß eine

Idealisierung der Massenverteilung bis zur Ausgleichsfläche hinab vorgenommen wird, indem die Massendefekte durch die Massenüberschüsse kompensiert werden. Durch einen weitgehenden Massenausgleich sucht man eine Erdmasse zu erzeugen, die von allen lokalen Massenunregelmäßigkeiten befreit ist¹⁾. In der Entwicklung der Kräftefunktion W' einer solchen Erdmasse sind nach dem früher Bemerkten alle y'_i für $i > 2$ Null. Die Niveauflächen $W'=K$ der isostatisch behandelten Erde fallen daher mit ihren Niveausphäroiden gleichen Potentialwertes $U'=K$ zusammen. Es ist also

$$W' = U' = \frac{y'_0}{l} + \frac{y'_2}{l^2} + \frac{1}{2} \omega^2 (x^2 + y^2).$$

Die Gesamtmasse der Erde erfährt durch die isostatischen Reduktionsverfahren keine Änderung; es ist daher $y'_0 = E$; der isostatische Massenausgleich kann sich somit nur in der allgemeinen Kugelfunktion y'_2 auswirken, deren Koeffizienten $A'_2(\rho)$, $B'_2(\rho)$ alsdann von den korrespondierenden Koeffizienten $A_2(\rho)$, $B_2(\rho)$ der Entwicklung (1) im allgemeinen verschieden sein müssen. Aus der Formel

$$y'_2 = A'_2(0) \left(\sin^2 \varphi - \frac{1}{3} \right) + (A'_2(1) \cos \Theta + B'_2(1) \sin \Theta) \sin \varphi \cos \varphi + (A'_2(2) \cos 2 \Theta + B'_2(2) \sin 2 \Theta) \cos^2 \varphi$$

erkennt man, daß die Niveausphäroide $U'=K$ nur dann symmetrisch zur Äquatorebene sind, wenn $A'_2(1) = B'_2(1) = 0$ ist, und daß sie Rotationsfiguren sind, wenn auch noch $A'_2(2) = B'_2(2) = 0$ ist. Wie bekannt, verlangen die isostatisch reduzierten Schwerkraftwerte zu ihrer Darstellung durch die Clairautsche Formel in dieser einen von der geographischen Länge abhängigen Term. Die Bezugsfläche der isostatisch reduzierten Schwerkraftwerte ist somit keine Rotationsfigur. Die Werte der Koeffizienten $A'_2(2)$, $B'_2(2)$ müssen daher von Null verschieden angenommen werden. Hingegen kann man die Koeffizienten $A'_2(1) = B'_2(1) = 0$ setzen, da eine zur Äquatorebene unsymmetrische Schwerkraftverteilung bisher mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden konnte. Sind die Trägheitsmomente der isostatisch behandelten Erde $C' > B' > A'$, so ist demnach für sie die allgemeine Kugelfunktion zweiter Ordnung durch die Formel

$$y'_2 = - \frac{3}{2} \left[C' - \frac{1}{2} (A' + B') \right] \left(\sin^2 \varphi - \frac{1}{3} \right) + \frac{3}{4} (B' - A') \cos 2 (\lambda - \lambda_0) \cos^2 \varphi$$

1) F. Hopfner, Zur Frage nach der Erdgestalt, Astr. Nachr. 5617, 235. Bd., 1929; vgl. auch Isostasie und Dreiaxsigkeit der Erdfigur, Gerlands Beitr. z. Geoph. 20, 1928.

1) A. Prey, Die Theorie der Isostasie, ihre Entwicklung und ihre Ergebnisse, Ergebn. d. ex. Naturwiss. 4, Berlin 1925.

zu erklären, in der der Unterschied der beiden Hauptträgheitsmomente in der Äquatorebene $B' - A'$ nicht verschwindend klein ist.

Wir sind damit zu einem ersten Ergebnis gekommen: Die isostatischen Reduktionsverfahren erzeugen künstliche Geoide, die ihre eigenen Niveausphäroide sind; diese sind durch die Gleichung

$$\frac{1}{2} \omega^2 l^5 \cos^2 \psi - K l^3 + E l^2 - \frac{3}{2} \left[C' - \frac{1}{2} (A' + B') \right] \left(\sin^2 \psi - \frac{1}{3} \right) + \frac{3}{4} (B' - A') \cos 2(\lambda - \lambda_0) \cos^2 \psi = 0 \quad (3)$$

bestimmt, in der C' , B' , A' Konstante bedeuten, deren Werte sich im allgemeinen ein wenig von den Werten der Hauptträgheitsmomente $C > B > A$ der Erde unterscheiden. Mit der Bestimmung der Größenverhältnisse und der Abplattung dieser Niveausphäroide befassen sich alle jene Arbeiten, die der Erforschung der Erdfigur isostatisch reduzierte Beobachtungen zugrunde legen.

Mit der Veränderung der Hauptträgheitsmomente der Erde durch die isostatischen Reduktionsverfahren ist im allgemeinen auch eine Lagenänderung der Hauptträgheitsachsen im Erdkörper verbunden. Die durch diese Reduktionsverfahren erzeugten Veränderungen in der Massenordnung im Erdinnern verschieben nämlich die in der Äquatorebene gelegenen Hauptträgheitsachsen dann beträchtlich, wenn die verschobenen Massen von der Größenordnung des Unterschiedes $B - A$ der äquatorialen Hauptträgheitsmomente sind; das Ausmaß der Verlagerung kann nur sehr unsicher bestimmt werden¹⁾. Man sieht das auch ohne mathematische Beweisführung leicht ein. Wären nämlich die beiden äquatorialen Hauptträgheitsmomente der Erde einander gleich, — in Wirklichkeit unterscheiden sie sich nur sehr wenig voneinander — so bliebe die Richtung einer Hauptträgheitsachse in der Äquatorebene willkürlich wählbar. Nach jeder Massenveränderung müßten daher die in der Äquatorebene neu entstandenen zwei Hauptträgheitsachsen im allgemeinen große Winkel mit den ursprünglichen Richtungen einschließen.

Unter Bezugnahme auf das erste Ergebnis dieses Abschnittes kann man daher sagen: Der Nachweis einer etwa vorhandenen Dreiachsigkeit der Erde kann durch isostatische Methoden wegen der durch sie hervorgerufenen Änderungen in den Hauptträgheitsmomenten und in den Richtungen der Hauptträgheitsachsen der Erde nicht

erbracht werden. Die dreiachsigen Erdfiguren Helmerts, Berroths und Heiskanens tragen daher nichts zur Beantwortung der Frage nach der Dreiachsigkeit der Erde bei.

Im Wesen laufen eben die isostatischen Reduktionsverfahren darauf hinaus, die zu bestimmende Erdfigur im voraus in einem nur schwer zu übersehenden Ausmaße abzuändern und sodann die Gestalt der geänderten Figur zu bestimmen. Man gab sich daher einer Illusion hin, als man in diesen künstlichen Erdfiguren eine Bereicherung oder Verfeinerung der bisherigen Kenntnisse von der Erdgestalt erblicken wollte.

3. Hayfords Ellipsoid.

Die Art der Wirkung der isostatischen Reduktionsverfahren tritt sinnfällig in Erscheinung, wenn man sich vor Augen hält, daß diese Reduktionsverfahren auf eine Verflachung der Hebungen und Senkungen, also der Undulationen der Geoide hinarbeiten. Da nämlich durch die isostatische Reduktion alle Kugelfunktionen y_i für $i > 2$ zum Verschwinden gebracht werden, wird hierdurch — wie die Gleichungen (1) und (2) zeigen — die Restfunktion T und daher auch A' null; wirklich ist ja das Niveausphäroid (3) frei von jeder Undulation.

Die Erkenntnis, daß die isostatischen Reduktionsverfahren künstliche Niveauflächen erzeugen, die ihre eigenen Niveausphäroide sind, führt auch zu neuen Gesichtspunkten für die Beurteilung jener bestanschließenden Ellipsoide, die aus isostatisch behandelten Lotabweichungen abgeleitet wurden. Den ersten derartigen Versuch unternahm, wie bekannt, J. F. Hayford bei der Berechnung des nach ihm benannten Ellipsoides; ihm folgten H. L. Chrostwait bei der Bearbeitung der indischen und W. Heiskanen bei der Bearbeitung der europäischen Gradmessungen¹⁾. Das Verfahren zur Bestimmung bestanschließender Ellipsoide besteht bekanntlich im Grunde darin, ein vorgegebenes Ellipsoid entweder durch passende Verdrehung im Raume oder durch seine geeignete Deformation in ein anderes Ellipsoid oder durch beide Operationen zusammengenommen dem Geoid innerhalb eines vorbezeichneten Bereiches möglichst gut anzupassen. Man kann nicht bezweifeln, daß die geforderte Anpassung an eins der Niveausphäroide (3) — wegen der hier fehlenden Un-

1) F. Hopfner, Isostasie und Hauptträgheitsachsen, Gerlands Beitr. z. Geoph. 21, 1920.

1) J. F. Hayford, The figure of the earth and isostasy from measurements in the United States, Coast and Geodetic Survey, Washington 1909; Supplementary investigation, ebenda 1910; H. L. Chrostwait, Investigation of the theory of isostasy in India, Survey of India, 1912, Professional paper 13; W. Heiskanen, Die Erddimensionen nach den europäischen Gradmessungen, Veröffentl. d. Finnischen Geod. Inst. 6, Helsingfors 1926.

dulationen — besser gelingen wird als an das Geoid gleichen Potentialwertes. Es ist daher schon a priori zu erwarten, daß sich nach durchgeführter isostatischer Reduktion der Lotabweichungen die bei der Ausgleichung übrigbleibenden Lotstörungen als sehr klein herausstellen werden. Man wird daher — ebenfalls a priori — auch sehr kleine mittlere Fehler in den zu bestimmenden Parametern des bestanschließenden Ellipsoids erwarten dürfen. Wirklich haben sich für die Halbachse und die Abplattung des Hayfordschen Ellipsoids die bekannt kleinen mittleren Fehler ergeben, und man ist vielfach geneigt, den Parametern Hayfords deswegen eine besondere Genauigkeit zuzusprechen. Dieses Urteil ist wenigstens vorläufig übereilt, da die Kleinheit der mittleren Fehler nur eine notwendige Folgeerscheinung des angewendeten isostatischen Reduktionsverfahrens ist. Damit ist der einzige Grund hinfällig geworden, der bis jetzt die Geodäten einigermaßen berechnete, Hayfords Ellipsoid vor den übrigen bisher berechneten Erdellipsoiden eine Vorzugsstellung einzuräumen.

Als ein großer Erfolg der Lehre von der Isostasie wird die erreichte Übereinstimmung der Werte für die Abplattung aus den Gradmessungen einerseits und den Schwerkraftmessungen andererseits betrachtet. Aber auch da hat man es mit einer notwendigen Folgeerscheinung der isostatischen Reduktionsverfahren zu tun, der keinerlei Beweiskraft für den mit $1/297$ errechneten Wert der Abplattung zukommt¹⁾. H. Bruns zeigte nämlich, daß sich die aus den Schwerkraftmessungen einerseits und den Gradmessungen andererseits nach den üblichen Verfahren bestimmten Werte für die Abplattung wegen der Undulationen der Geoiden notwendigerweise um einen Betrag voneinander unterscheiden müssen, der der Wirkung der Undulationen proportional ist²⁾. Bringt man also durch ein isostatisches Reduktionsverfahren die Undulationen zum Verschwinden, so ist die Übereinstimmung der auf beiden Wegen ermittelten Abplattungswerte eine notwendige Folge der angewendeten Reduktion. Es befassen sich eben alle jene Arbeiten, die der Erforschung der Erdfigur isostatisch reduzierte Beobachtungswerte zugrundelegen, nur mit der Bestimmung der Größenverhältnisse und der Abplattung der künstlich erzeugten Niveausphäroide (3), aber keineswegs mit der Erforschung jener mathematischen Erdfigur, die der Anziehung der im Erdkörper gegebenen Massenordnung ihre Entstehung verdankt.

1) F. Hopfner, Eine Folgeerscheinung der isostatischen Reduktion, Gerlands Beitr. z. Geoph. 20, 1928.

2) H. Bruns, S. 290 a. a. O. 5.

4. Zweifel an der Lehre von der Isostasie.

Die Unzweckmäßigkeit der Anwendung isostatischer Reduktionsverfahren bei subtilen Untersuchungen über die mathematische Erdfigur erschüttert an und für sich in keinerlei Weise die Lehre von der Isostasie, die sich auf eine Reihe von der Geophysik, Geologie, Seismologie und Ozeanographie beigebrachten Nachweisen stützt. Immerhin hat die Hypothese von der isostatischen Massenlagerung in der Erdkruste nicht durchwegs befriedigt. Weite Gebiete auf der Erde scheinen nur teilweise oder gar nicht kompensiert zu sein; überdies hat sich die Tiefe der Ausgleichsfläche, also der Niveaufläche gleichen Druckes, keineswegs überall als gleich groß herausgestellt; die Tiefe schwankt innerhalb weiter Grenzen, denn es haben sich für sie Werte zwischen rund 50 und 300 km ergeben. Wie K. Mader¹⁾ bemerkt, führt die Hypothese von der Isostasie aber auch im einzelnen nicht zu Ergebnissen, die einigermaßen befriedigen könnten. Die nach durchgeführter isostatischer Bearbeitung der Schwerkraftwerte verbleibenden Reste (Schwerkraftstörungen) sind nämlich gelegentlich nur halb so groß als jene, die sich ohne Anwendung der isostatischen Methode einstellen; allerdings verschwinden manchmal die Reste für einzelne Stationen, aber sie tauchen dafür manchmal in etwa halber Größe an anderen Stellen wieder auf, die vorher nur geringfügige Reste aufwiesen. Aber die Lehre von der Isostasie dürfte in allerletzter Zeit sogar in einem ihrer Fundamente erschüttert worden sein; das bisher allgemein als gesichert hingegenommene Ergebnis der Schwerkraftmessungen von den sogenannten Überschweren über den Weltmeeren und den Unterschweren über den Festländern ist nämlich seit kurzem zumindest fraglich geworden²⁾.

Die Erklärung für diese neueste Wendung liegt in der Unvollständigkeit der bisher geübten Verfahren zur Reduktion der beobachteten Schwerkraftwerte. Das Clairautsche Theorem und ebenso die Clairautsche Formel $\gamma = \gamma_0 (1 + \beta \sin^2 \varphi)$ beziehen sich auf das Niveausphäroid $U = K$. Die beobachteten Schwerkraftwerte wären daher nicht nur, wie es bisher geschieht, auf eine gemeinsame Niveaufläche $W = K$, sondern auch noch auf das Niveausphäroid $U = K$ gleichen Potentialwertes zu reduzieren. Die Übertragung der Schwerkraftwerte von der ersteren zur letzteren Fläche vollzieht der Term von Bruns $N \hat{c} g / \hat{c} N$. Er wirkt, wenn er unbe-

1) S. 290 a. a. O. 4, 324—25.

2) F. Hopfner, Zur Begründung der Lehre von der Isostasie, Gerlands Beitr. z. Geoph. 22, 1929.

rücksichtigt bleibt, wie ein systematischer Beobachtungsfehler in den Schwerkraftbeschleunigungen g — abgesehen natürlich von den Störungen, die durch die Wirkung rein lokaler, nämlich engbegrenzter Massenunregelmäßigkeiten entstehen können; denn der Term ist, da im allgemeinen $\partial g / \partial N < 0$ ist, über den Festländern ($N < 0$) positiv und über den Weltmeeren ($N > 0$) negativ. Setzt man zur Abschätzung der Größenordnung dieses Terms $\partial g / \partial N = -2g/a$ mit $g = 9,8 \text{ m}$, $a = 6,4 \times 10^6 \text{ m}$, so erhält man für verschiedene Annahmen über die Größe der Undulation N die folgende Tafel:

N	$N \frac{\partial g}{\partial N}$	N	$N \frac{\partial g}{\partial N}$
$\pm 10 \text{ m}$	$\mp 0,003 \text{ cm}$	$\pm 100 \text{ m}$	$\mp 0,030 \text{ cm}$
$\pm 25 \text{ „}$	$\mp 0,0075 \text{ „}$	$\pm 200 \text{ „}$	$\mp 0,060 \text{ „}$
$\pm 50 \text{ „}$	$\mp 0,015 \text{ „}$	$\pm 300 \text{ „}$	$\mp 0,090 \text{ „}$
$\pm 75 \text{ „}$	$\mp 0,0225 \text{ „}$	$\pm 400 \text{ „}$	$\mp 0,120 \text{ „}$
$\pm 100 \text{ „}$	$\mp 0,030 \text{ „}$	$\pm 500 \text{ „}$	$\mp 0,150 \text{ „}$

Wie man sieht, ist der Absolutbetrag des Terms von Bruns wesentlich abhängig vom Absolutbetrag der Undulation N . Über deren Größe ist derzeit so gut wie gar nichts sicheres bekannt; denn die bisherigen Angaben über die von den Kontinenten bzw. von den Ozeanen erzeugten Undulationen — 100 m, vielleicht auch 1000 m — sind Schätzungen, deren Zuverlässigkeit bezweifelt werden darf. Sicherlich sind aber die Undulationen — wie man heute schon mit Gewißheit behaupten kann — so groß, daß der Term von Bruns bei der Reduktion der Schwerkraftwerte nicht vernachlässigt werden darf. Diese Erkenntnis verdankt man W. Bowie¹⁾, der bei der Bearbeitung der Schwerkraftwerte — also auf empirischem Wege — zur Einsicht gelangt ist, daß die Abweichungen der Niveaufläche $W = K$ vom Niveausphäroid gleichen Potentialwertes $U = K$ bei der Reduktion der Schwerkraftwerte berücksichtigt werden müssen; denn die von der Union géodésique et géophysique internationale nach ihm benannte Reduktion — der Term von Bowie — ist der Term von Bruns.

5. Der Unterschied zwischen den ozeanischen und kontinentalen Schwerkraftwerten.

Seitdem die Erkenntnis von der Unmöglichkeit der Vernachlässigung des Terms von Bruns bei der Reduktion der Schwerkraftwerte gewonnen ist, können die hieraus für die Geophysik und

1) Bull. géodésique 17. 30, 1928; siehe auch W. Bowie, The effect of the shape of the geoid on values of gravity at sea, Science. 14, Washington, 1927.

insbesondere für die Lehre von der Isostasie sich einstellenden Folgerungen nicht mehr unberücksichtigt bleiben. Einen Einblick in die folgeschwerste von ihnen erhält man wieder am besten, wenn auf Bruns Theorie von der Erdfigur zurückgegangen wird.

Der Unterschied $g - \gamma$ der Schwerkraftbeschleunigung in zusammengehörigen Punkten der Niveaufläche $W = K$ und des Niveausphäroids gleichen Potentialwertes $U = K$ — es sind das jene beiden Punkte, in denen eine Lotlinie diese beiden Flächen schneidet — wird durch die Formel

$$g - \gamma = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (4)$$

gegeben; sie zeigt, daß man auch in den Störungen der Intensität nur örtlich bedingte Erscheinungen erblicken darf. Diesen fast den Charakter zufälliger Fehler tragenden Störungen steht jene viel erörterte Störung systematischen Charakters gegenüber, deren Ursache bis zum heutigen Tage ausschließlich in einer verschiedenen Massenordnung unterhalb der Festländer und Weltmeere gesucht wird. Wie Bruns bemerkt, gibt obige Formel noch nicht das, was man bei Diskussion der Schwerkraftmessungen als Schwerkraftstörung zu bezeichnen gewohnt ist, nämlich den Unterschied zwischen der am Geoid $W = K$ beobachteten Schwerkraftbeschleunigung g und der in der üblichen Weise nach der Clairautschen Formel $\gamma' = \gamma_0' (1 + \beta \sin^2 \psi)$ berechneten Schwerkraftbeschleunigung γ' ; denn da letztere Beschleunigung zu einem Niveausphäroid des Arbeitswertes K' ($\neq K$) gehört, sind g und γ' Schwerkraftbeschleunigungen in korrespondierenden Punkten auf Flächen verschiedenen Arbeitswertes. Diesem Umstande kann dadurch Rechnung getragen werden, daß man aus der Relation $\gamma' = \gamma + N \partial g / \partial N$ den Wert von γ in (4) einträgt, so daß sich als Ausdruck für die Schwerkraftstörung im üblichen Sinne die Bezeichnung

$$g - \gamma' = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - N \frac{\partial g}{\partial N} \quad (5)$$

ergibt. Den Wert des letzten Terms rechter Hand beeinflussen rein örtliche Massenunregelmäßigkeiten nur wenig. Er wirkt daher wie ein systematischer Beobachtungsfehler in den Schwerkraftbeschleunigungen g am Geoid $W = K$, da dieser Term über den Festländern positiv und über den Weltmeeren negativ ist. Unter sonst gleichen Umständen muß sich daher $g - \gamma'$ über den Meeren (algebraisch) größer ergeben als über den Festländern. Ohne Zuhilfenahme einer Ar-

beithypothese ließe sich somit der Unterschied zwischen den ozeanischen und kontinentalen Schwerkraftwerten ausschließlich aus dem systematischen Charakter dieses Gliedes erklären; infolgedessen findet auch die der Geologie entlehnte Hypothese von der verschiedenen Massenverteilung unterhalb der Festländer und Weltmeere — im Gegensatz zu der allgemein verbreiteten Ansicht — in den Ergebnissen der Schwerkraftmessungen keine Stütze. Glaubt man jedoch zufolge anderweiter geophysikalischer Erfahrungen an der Verschiedenheit der Massenordnung unter den Festländern und Weltmeeren nicht mehr zweifeln zu dürfen, so müßte man notwendigerweise schließen, daß der Unterschied zwischen den ozeanischen und kontinentalen Schwerkraftwerten auch durch ein systematisches Verhalten des Klammersausdruckes in (5) hervorgerufen wird, in dem die Restfunktion T die Wirkung der verschiedenen Massenordnung zum Ausdruck bringen müßte. Der Term $N\hat{c}g/\partial N$ würde alsdann nur eine Verschärfung des schon durch den Klammersausdruck hervorgerufenen Unterschiedes zwischen den ozeanischen und kontinentalen Schwerkraftwerten bewirken. Auch in diesem Falle käme dem bisher nicht beachteten Term von Bruns eine Bedeutung zu, die davor warnen müßte, den viel erörterten Unterschied zwischen den ozeanischen und kontinentalen Schwerkraftwerten ausschließlich nur in der verschiedenen Massenordnung unterhalb der Weltmeere und Festländer zu suchen.

Es lag nahe, die Formeln (4) und (5) unter gewissen vereinfachenden Annahmen auf die an der Erdoberfläche gegebenen Verhältnisse anzuwenden¹⁾. Man stelle sich zu diesem Behufe die Erde als eine homogene Kugel vom Radius a und der Dichte ρ_m vor; dieser Kugel seien die Festländer und Weltmeere in der von der Natur gegebenen Verteilung aufgesetzt. Die Kontinente seien homogen und von der Dichte ρ_1 . Das Meerwasser besitze die Dichte ρ' ; unterhalb der Weltmeere, nämlich zwischen ihrer unteren Begrenzungsfläche und der Kugeloberfläche vom Radius a , befinde sich eine homogene Massenschicht der Dichte $\rho'' > \rho_1$. Diese Annahmen umfassen auch den — übrigens nur scheinbar allgemeineren — Fall, daß der Erdkern, wie es ja wahrscheinlich ist, konzentrische Schichtung aufweist. In der Tat ist das äußere Potential einer geschichteten Vollkugel gleich dem äußeren

Potential einer homogenen Vollkugel von gleicher Masse.

Die getroffenen Annahmen führten zu folgenden beiden Formeln:

$$g - \gamma = -\frac{N\gamma}{2a}, \quad g - \gamma' = \frac{3N\gamma}{2a}.$$

Die wahre und scheinbare Schwerkraftstörung — erstere verdankt nämlich ihre Entstehung allein nur der Wirkung der Massenunregelmäßigkeiten im Gegensatz zur scheinbaren Schwerkraftstörung $g - \gamma'$, die aus der vereinigten Wirkung der Massenunregelmäßigkeiten und des Terms von Bruns hervorgeht — haben somit entgegengesetztes Vorzeichen; absolut genommen ist die scheinbare Schwerkraftstörung dreimal so groß als die wahre Schwerkraftstörung. Man muß daher schließen:

a) Es ist der Term von Bruns, der die Wirkung der Massenunregelmäßigkeiten in der scheinbaren Schwerkraftstörung völlig überdeckt.

b) Man kommt zu ganz entgegengesetzten Vorstellungen über die Massenordnung im Erdinnern, je nachdem man auf diese von der wahren oder von der scheinbaren Schwerkraftstörung aus schließt.

Die weittragende Bedeutung dieser Ergebnisse wird es entschuldigen, wenn auf ihre Folgen — obzwar sie auf der Hand liegen — näher eingegangen wird. Über den Weltmeeren ist $N > 0$; das Geoid senkt sich nämlich — von Massenunregelmäßigkeiten rein lokalen Charakters abgesehen — daselbst unter das Niveausphäroid gleichen Arbeitswertes herab; N fällt daher hier in die Richtung der äußeren Normalen zum Geoid und ist daher positiv. Über den Kontinenten ist $N < 0$; das Geoid erhebt sich daselbst über das Niveausphäroid gleichen Arbeitswertes; N fällt daher in die Richtung der inneren Normalen zum Geoid und ist daher negativ. Es gelten die Ungleichungen:

$$\begin{aligned} \text{Weltmeere } N > 0; \quad g - \gamma' > 0, \quad g - \gamma < 0, \\ \text{Festländer } N < 0; \quad g - \gamma' < 0, \quad g - \gamma > 0. \end{aligned}$$

Die Ungleichungen für die scheinbare Schwerkraftstörung $g - \gamma'$ erforderten zu ihrer Erklärung die Annahme eines Massenüberschusses unterhalb der Weltmeere und eines Massendefektes unterhalb der Kontinente; mit anderen Worten, diese Ungleichungen führten zur Kompensationstheorie und in weiterer Folge zur Lehre von der Isostasie, als Erfahrungstatsachen auf anderen Wissensgebieten auch Massenüberschüsse bzw. Massendefekte unterhalb der Weltmeere und Festländer wahrscheinlich machten. Es ist daher eine sehr wichtige Erkenntnis, daß für die Größe und das Vorzeichen der scheinbaren Schwerkraftstörung $g - \gamma'$ nicht die Massenordnung,

1) F. Hopfner, Über die Wirkung der Undulationen auf die Größe der scheinbaren Schwerkraftstörung, Gerlands Beitr. z. Geoph. 22, 1929. Dagegen hat W. D. Lambert (Bruns term and the mathem. expression for the gravity anomaly, Gerlands Beitr. z. Geoph., 24, 1930) kürzlich Stellung genommen; vgl. auch die Erwiderung F. Hopfners. ebenda.

sondern der Term von Bruns ausschlaggebend ist. Denn aus dieser Erkenntnis folgt, daß man die Ursache für das auffällige Verhalten der scheinbaren Schwerkraftstörung über den Ozeanen und Kontinenten bisher an falscher Stelle gesucht hat. Die Lehre von der Isostasie verliert damit einen ihrer wichtigsten Stützpunkte.

Betrachten wir die wahre Schwerkraftstörung $g - \gamma$. Sie bestätigt ohne Zuhilfenahme einer Hypothese die sinnfällige Beobachtung: Die Weltmeere sind ausgedehnte Massendefekte, die Festländer ausgedehnte Massenüberschüsse. Trotzdem können, wie das Beispiel zeigt, unterhalb der Ozeane Massenüberschüsse vorhanden sein, so daß die wahre Schwerkraftstörung nichts gegen die Lehre von der Isostasie aussagt.

Die Berechtigung des Rückschlusses von den Verhältnissen des gewählten Beispiels auf die von der Natur im Erdkörper gegebenen Verhältnisse mag bezweifelt werden; immerhin zeigt aber das Beispiel, daß die Wirkung des Terms von Bruns — ob man ihn nun bei der Reduktion der Schwerkraftmessungen in Hinkunft berücksichtigen wird oder nicht — strengster Nachprüfung bedarf. Hieran hat man es bisher dauerlicherweise fehlen lassen.

Vom Standpunkte der Physik aus beurteilt stellt die Lehre von der Isostasie einen Versuch

zur Lösung des „Umkehrproblems“ der Potentialtheorie in seiner Anwendung auf die Theorie von der Massenordnung im Erdinnern vor, insoweit nämlich die Dichteverteilung daselbst aus der Schwerkraftverteilung an der Erdoberfläche erschlossen werden soll. Wie bekannt, läßt das Umkehrproblem, wenn keinerlei weitere Hilfsmittel als die Sätze der Potentialtheorie herangezogen werden, keine eindeutige Lösung zu. Die Lehre von der Isostasie wird daher auch in dem Falle, daß vom mathematisch-physikalischen Standpunkte aus keinerlei Zweifel gegen sie vorgebracht werden könnte, zu ihrer sicheren Fundierung unbestreitbarer Beweismittel aus anderen Wissensgebieten bedürfen¹⁾; gegenwärtig stellt allerdings schon die bisher nicht beachtete Wirkung des Terms von Bruns in den zur Begründung der Lehre von der Isostasie herangezogenen Erscheinungen im Schwerkraftfelde der Erde diese Theorie einigermaßen in Frage.

1) Vgl. hierzu auch M. Brillouin, *Champ de gravitation extérieur et densité dans la couche superficielle du globe. La question de l'isostasie*, Bull. géodésique **18**, 1928; ferner Compt. Rend. Paris **180**, 987, **184**, 1609.

(Eingegangen 4. Oktober 1929.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Schwärzung photographischer Platten durch Elektronenstrahlen.

Von M. J. Nacken.

Die direkte Messung der Intensität von Elektronenstrahlen mit Galvanometer oder Elektrometer stößt bei vielen Untersuchungen auf Schwierigkeiten. Die Elektrizitätsmengen sind durchweg so gering, daß sie einer direkten Messung nicht mehr zugänglich sind, oder wenn es sich um die Beobachtung von Elektronenspektren handelt, würde das Ausmessen einzelner Stellen keinen sicheren Überblick über das gesamte Spektrum geben und überdies die Sicherheit der Ergebnisse trüben, da die Ausmessung zu verschiedenen Zeiten erfolgt.

Der Beobachtung mit Hilfe des Fluoreszenzschirmes gegenüber hat die Anwendung der photographischen Platte den Vorteil, daß Meßergebnisse für dauernd festgelegt werden, und den Vorzug der höheren Empfindlichkeit durch die Möglichkeit, kleine Effekte über große Zeiten zu summieren. Das Schwärzungsgesetz photographischer Platten für Elektronenstrahlen hoher

Geschwindigkeiten aus radioaktiven Substanzen ist von W. Bothe und von H. Salbach untersucht worden. Von größter Wichtigkeit ist es, nachzuweisen, ob das Bunsen-Roscoesche Reziprozitätsgesetz auch für Elektronenstrahlen gültig ist, d. h. ob die Schwärzung für Strahlen gleicher Geschwindigkeit nur von dem Produkt Intensität $\times$ Expositionszeit abhängt, unabhängig von der Größe der einzelnen Faktoren.

Genauere Schwärzungsmessungen an langsamer bewegten Elektronen sind bisher nicht ausgeführt worden; die vorliegende Arbeit soll diese Lücke ausfüllen.

Ohne die Vorgänge bei der Absorption der Elektronen in der Schicht der photographischen Platte einer genaueren Untersuchung zu unterziehen, wurde die hervorgerufene Schwärzung unter der Einwirkung eines Kathodenstrahls, dessen Geschwindigkeit, Intensität und Expositionsdauer gemessen wurde, festgelegt.

Durch die Notwendigkeit, die Strahlintensität unabhängig von der Kathodenspannung in weiten Grenzen variieren zu können, ist die Glühkathode die gegebene Elektronenquelle. Beim

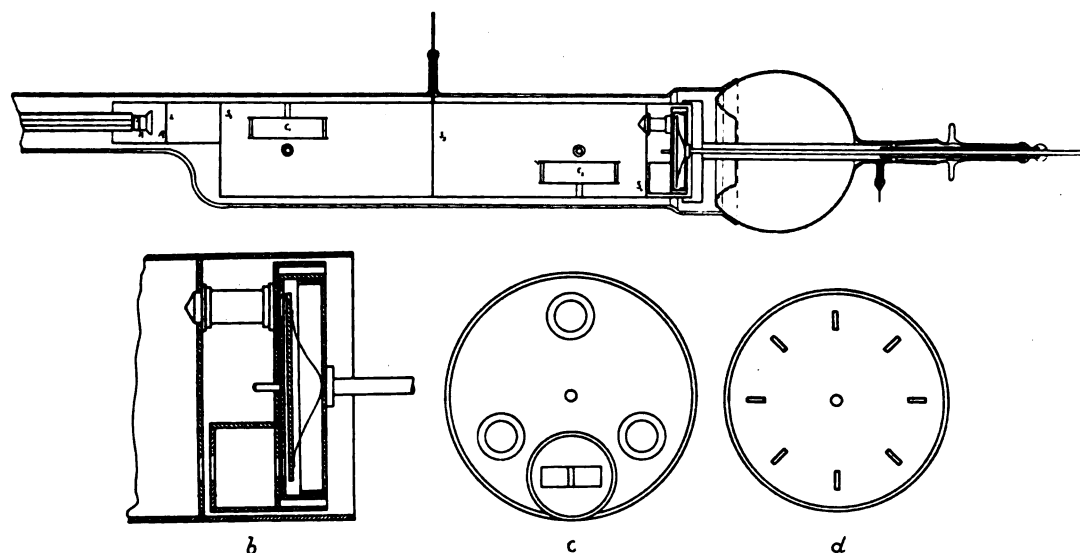


Fig. 1.

Entwurf der Apparatur, mußte das Bestreben darauf gerichtet sein, die Bahn des Kathodenstrahls vor elektrischen Feldern von außen her zu schützen und eine zusätzliche Belichtung der Platte durch das Licht der Glühkathode oder Röntgenstrahlen aus der Apparatur zu vermeiden. Die erstere Bedingung wurde dadurch erfüllt, daß der Apparat ganz mit geerdetem Metall umgeben war.

An Hand der Zeichnung (Fig. 1) läßt sich der mechanische Aufbau leicht verfolgen. Die in dem Feld zwischen der Glühkathode K und dem geerdeten Gehäuse beschleunigten Elektronen treffen auf die Anode A , welche mit einem Spalt S_1 von $1 \times 4 \text{ mm}^2$ Querschnitt versehen ist. Ein diffuser Verlauf des ausgeblendeten Strahls wird durch eine zweite Blende S_2 von derselben Größe wie S_1 vermieden. Nach dem Eintritt in das weitere Metallrohr wird der Strahl in dem elektrischen Feld eines Plattenkondensators C_1 zur Rohrachse hin abgelenkt. Die Ablenkung des Strahls ist zum Schutz der photographischen Platte gegen das Licht der Glühkathode erforderlich. Außerdem dient diesem Zweck noch eine weitere Blende S_3 von $15 \times 5 \text{ mm}$ Querschnitt, welche in der Mitte des weiten Metallzylinders angebracht ist. Durch die Ablenkung des Strahls werden durch die Blende nur Elektronen gebracht, welche nahezu die gleiche Geschwindigkeit haben. Aus der Spannung am Kondensator und den Abmessungen des Apparates läßt sich die Geschwindigkeit des Strahls, welche aus der Kathodenspannung bekannt ist, nochmals festlegen. Das Verhältnis der Kathodenspannung zur Spannung am Kondensator ist ungefähr $1:10$. Eine Kondensatorplatte ist mit dem Gehäuse leitend verbunden. In einem zweiten,

gleich dimensionierten Kondensator C_2 wird dem Strahl seine ursprüngliche Richtung wiedergegeben. Durch vollkommen symmetrische Anordnung der Kondensatoren erübrigt sich eine Berücksichtigung der Inhomogenität des elektrischen Feldes an den Rändern des Kondensators. Vor Eintritt des Strahls in die photographische Kammer findet eine nochmalige Ausblendung durch einen Spalt S_4 von $5 \times 15 \text{ mm}^2$ Querschnitt statt.

Die kreisrunde photographische Kammer besteht aus einem Kammermantel, der den Kassettendeckel und den Kassettenrücken in sich birgt. In der Fig. 1b ist ein Schnitt durch die Kammer in größerem Maßstab dargestellt. Fig. 1c gibt eine Aufsicht auf die Kammer und Fig. 1d eine Aufsicht auf den Kassettendeckel ebenfalls in größerem Maßstab.

Die Kammer ist gegen das Metallgehäuse durch drei Zylinder aus klarem Quarz isoliert und sicher in seiner Lage fixiert. Damit die reflektierten Elektronen der elektrischen Messung nicht entgehen, ist dem Mantel ein Faraday-Zylinder vorgebaut. Im Boden des Käfigs befindet sich ein Spalt von $1 \times 5 \text{ mm}^2$ Querschnitt, der mit einem gleich großen Spalt im Kassettendeckel zur Deckung kommt. Der Deckel ist mit acht gleichen Spalten versehen und im Mantel drehbar angeordnet; die Führung erfolgt durch einen Bolzen. Deckel und Rücken der Kassette werden mit einem doppelten Bajonettverschluß ineinandergesetzt. Die photographische Platte wird, um Aufladungen abzuleiten, durch eine sie rückwärts ganz bedeckende Metallplatte gegen den Kassettendeckel gehalten. Die Metallplatte wird durch eine Blattfeder vom Kassettenrücken getragen. Die Stellung von Mantel und

Kassette wird durch eine Schnappfeder gesichert, so daß bei jeder Drehung die Spalte genau zur Deckung kommen. Am Kassettenrücken ist ein Bolzen befestigt, der an der anderen Seite in einem Drehschliff eingekittet ist und zum Anschluß des Strommessers dient. Der Kassettenrücken und der Drehstift sind durch geerdete Metallzylinder vor elektrischen Feldern geschützt. Die genaue Ausrichtung der Blenden und Kondensatoren wurde mit Hilfe des Kathetometers vorgenommen.

Zur Herstellung eines sicheren Kontaktes wurden fast alle elektrischen Verbindungen gelötet. Bei sämtlichen Blenden und den Zuführungen zu den Kondensatoren konnten die Verbindungen in dieser Weise leicht hergestellt werden. Schwieriger ist diese Aufgabe bei der Kassette zu lösen. Über den Führungsstift des Deckels wird eng passend ein Rohr geschoben, das mit einer Preßschraube festgehalten wird. Durch einen angelöteten, flexiblen Draht ist das Rohr mit dem Mantel und auch in derselben Weise der Deckel mit der Rückwand leitend verbunden. An dem herausragenden Drehstift wird die Zuleitung zum Meßinstrument angeschlossen.

Die beschriebene Metallapparatur wurde in einem Glaszylinder untergebracht. Die Glühkathode wird mit einem konischen Schliff eingesetzt. Die elektrischen Zuleitungen sind teils eingeschmolzen oder werden eng passend durch Glasansätze geführt und verkittet. Auf den Drahtstift ist mit Siegellack-Schellack-Siegellack ein geerdeter Metallzylinder aufgekittet, um Kriechströme vom Meßinstrument fernzuhalten. Zum Einlegen der Platten muß der ganze Kopf der Apparatur abgehoben werden. Durch die großen Abmessungen des Rohres zeigte sich ein konischer Schliff mit relativ geringer Neigung unzuweckmäßig, da der Schliff durch die Evakuierung derart eingepreßt wurde, daß er nur schwer abzuheben war. Deshalb wurde ein Kugelschliff benutzt, dessen Dichtungsfläche aus einer schmalen Kugelzone besteht. Der Anschluß der Röhre an die dreistufige Diffusionspumpe nach Gaede liegt kurz bei der Kathode. In der kurzen Pumpleitung, deren Durchmesser etwa 30 mm beträgt, ist ein Kühlgefäß eingebaut; die Kühlung erfolgt mit flüssiger Luft.

Die relativ geringe Geschwindigkeit der verwandten Kathodenstrahlen verlangte bei der großen Strahllänge eine Kompensierung des erdmagnetischen Feldes. Die Vertikalkomponente — das Rohr wurde aufrechtstehend montiert — machte sich wegen der geringen Verschiebung des Strahls kaum bemerkbar. Die Horizontalkomponente verschiebt den Strahl bei 1000 Volt Geschwindigkeit um 16 mm. Das Rohr wurde deshalb in Richtung des Meridians orientiert,

so daß mit einer Spule die Kompensierung der Horizontalkomponente bewerkstelligt werden konnte. Um in einer Ebene ein gleichmäßiges, magnetisches Feld zu erzeugen, gibt Helmholtz folgende Anordnung an. Zwei kreisförmige Spulen gleicher Windungszahl werden im Abstand ihres Radius parallel zueinander gestellt. In der Mitte zwischen beiden Spulen ist in der ganzen Ebene das Feld bis zum Rande hin sehr angenähert homogen. Bei der Ausführung wurden, um der Kreisform nahe zu kommen, die Spulen auf ein sechseckiges Holzgestell gewickelt.

Zur Erzeugung der Spannung für die Kathode standen zwei gleiche Hochspannungs-Gleichstromaggregate der A. E. G. zu 2500 Volt und eine 5000-Voltmaschine der Siemens-Schuckert-Werke zur Verfügung. Die reichlich bemessene Isolation der Maschinen ermöglichte eine gefahrlose Hintereinanderschaltung derselben, so daß Gleichspannungen bis zu 10 000 Volt entnommen werden konnten. In die Zuleitungen wurde als Schutzwiderstand ein Silitwiderstand eingeschaltet. Die Spannung für das Feld der Ablenkondensatoren liefert eine Akkumulatorenbatterie. Für sichere Konstanz der Heizstromstärke der Glühkathode sorgte eine Akkumulatorenbatterie großer Kapazität und Entladungsstromstärke.

Zur Aufrechterhaltung derselben Versuchsbedingungen wurde der Betrieb der Röhre auch bei der Unterbrechung der Exposition vollkommen in Gang gehalten. Durch ein starkes magnetisches Feld zweier Spulen können die aus der Kathode austretenden Elektronen so weit von der Blende abgelenkt werden, daß der dahinter liegende Teil der Apparatur strahlungsfrei bleibt. Eine Fehlerquelle könnte entstehen bei dieser Anordnung durch die Selbstinduktion der Spulen, welche den Strom erst nach einer gewissen Zeit auf seinen Endwert ansteigen und beim Ausschalten absinken läßt. Nimmt man die Endstromstärke doppelt so groß wie die zur Ablenkung erforderliche Stromstärke, so ist die Fehlerquelle ausgeschaltet. Aus einer angenäherten Berechnung der Selbstinduktion und des Widerstandes der Spulen ergibt sich die Zeit, in welcher der Strom auf zwei Drittel seines Endwertes ansteigt, zu rund 10^{-5} Sek. Selbst wenn die oben genannte Bedingung nicht beachtet wird, bleibt der Einfluß der Selbstinduktion auf die Schaltdauer bedeutungslos.

Für die Messung der Zeit, in welcher der Spulenstrom unterbrochen ist, wird ein Spezialschalter verwandt. Das Schaltermesser ist ein in der Mitte gelagerter Hebel, dessen eines Ende zwischen den Kontaktstellen bewegt werden kann. Das andere Ende trägt zwei Nocken, die von einem darunter liegenden, einseitig gelagerten

Hebel gehalten werden. Beim Druck auf diesen Hebel wird der erste Nocken frei gegeben, das Schaltmesser springt in die Mittelstellung, den Kontakt lösend. Gleichzeitig wird eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Bei nochmaligem Betätigen schließt das Messer an der zweiten Kontaktstelle den Stromkreis und schaltet die Stoppuhr ab. Die Uhr hat eine Empfindlichkeit von 0,02 Sek. Mit einiger Handfertigkeit kann man bis zu 0,1 Sek. sicher schalten.

Die in den Käfig gelangende Elektronenmenge wird je nach der Intensität mit einem Galvanometer von 3×10^{-9} oder 2×10^{-11} Ampere/-Millimeter gemessen. Für geringere Intensitäten wird ein Quadrantelektrometer nach Dolezalek mit parallel geschaltetem Flüssigkeitswiderstand benutzt. Der Widerstand besteht aus 10 Teilen Xylol und einem Teil Alkohol und ist in einem Quarzrohr untergebracht. Die Zuführungen und Elektroden sind aus Platin hergestellt. Bei einer Nadelspannung von 50 Volt, welche eine Akkumulatorenbatterie liefert, ergibt sich eine Empfindlichkeit von $1,2 \times 10^{-12}$ Amp./mm. Die Zuleitungen zu den Meßinstrumenten sind auf Bernstein isoliert in einem geerdeten Metallrohr verlegt.

Die Kathodenspannung wird mit Braunschen Elektrometern entsprechender Meßbereiche gemessen. Das Elektrometer mit einem Meßbereich bis 10 000 Volt wurde mit einem Edelwandler von Koch & Sterzel geeicht. Die aufgedrückte Unterspannung wurde an einem dynamometrischen Präzisionsvoltmeter von Siemens abgelesen. Zur Bestimmung der Kondensatorspannung kamen teils dynamische, teils statische Instrumente in Anwendung.

Die Photometrierung der rechteckigen, 5 mm langen geschwärzten Teile der Platte erfolgte an zehn gleich weit auseinander liegenden Stellen. Aus den nur wenig unterschiedlichen Resultaten wird das arithmetische Mittel als Schwärzungswert angenommen.

Die ersten Versuche, die mit der oben beschriebenen Apparatur angestellt wurden, hatten das Ziel, die günstigsten Betriebsbedingungen festzulegen und die schon erwähnten Fehlerquellen zu reduzieren oder deren Wirksamkeit festzulegen. Für die ersten Beobachtungen wurde die Aufnahmekammer entfernt und durch einen Fluoreszenzschirm ersetzt, dessen Bild man in einem seitlich angebrachten, unter einem geeigneten Winkel geneigten Spiegel beobachten konnte.

Dem Heizfaden der Glühkathode wurden verschiedene Formen gegeben, um festzustellen, bei welcher Anordnung derselben die meisten Elektronen auf den Fluoreszenzschirm gelangen. Die Frage hat insofern Bedeutung, als bei günstigstem Wirkungsgrad der Anordnung Röntgenstrahlen und an den Wandungen und Blenden reflektierte

Elektronen umsoweniger entstehen und die Messungen stören können. Als günstigste Form ergab sich — wie aus geometrischen Gründen leicht erklärlich — eine um eine geradlinige Achse aufgewickelte Spirale. Der Heizfaden war dabei von einem Metallzylinder umgeben, der in einer Kalotte auslief. Hierdurch wurde das radial zu den Wandungen hin verlaufende elektrische Feld vom Heizfaden ferngehalten. Es konnte auf dem Fluoreszenzschirm beobachtet werden, daß der Spalt, welcher vor der Kammer liegt, vollaufgefüllt war und, nach der Helligkeit zu urteilen, auch über die ganze Spaltfläche gleiche Intensität herrschte.

Der mit dem Drehschliff verbundene Fluoreszenzschirm konnte vor dem Spalt S_4 weggenommen werden, so daß man einen Einblick in das Metallgehäuse erhielt. Selbst bei größten Belastungen der Röhre konnte ein Leuchten innerhalb des Metallgehäuses nicht beobachtet werden.

Ein Magnetfeld zwischen Spalt und Fluoreszenzschirm, das mittels eines Stabmagneten erzeugt wurde, lenkte das Bild des Spaltes auf dem Schirm so ab, daß das Spaltbild selbst bei weitester Ablenkung in jede Richtung immer scharf begrenzt erschien. Wurde das Magnetfeld vor den Spalt gebracht, so verschwand das Spaltbild mit ebenfalls scharfer Umgrenzung. Hieraus ist zu schließen, daß die Geschwindigkeit der Elektronen gleichmäßig ist.

Nach diesen orientierenden Versuchen wurde die photographische Kammer eingesetzt und eine empfindliche Platte eingelegt. Um die Einwirkung des Lichtes der Glühkathode festzustellen, wurde, ohne die Kathode auf Spannung zu bringen, der Heizfaden geglüht und die Platte 10 Stunden exponiert. Nach dem Entwickeln der Platte konnte keine Spur einer Schwärzung festgestellt werden. Das Licht der Glühkathode kann somit als Fehlerquelle nicht mehr angesehen werden. Wenn auch eine Vorbelichtung, die bei späterer Elektroneneinwirkung sich erst bemerkbar macht, möglich ist, so ist zu bedenken, daß die benutzte Platte bei weitem empfindlicher ist gegen Licht, als die zu den Messungen verwandte Platte, und daß die Belichtungsdauer das angewandte Maß der Expositionszeit um ein Vielfaches übersteigt.

Die größte Quelle von Röntgenstrahlen muß naturgemäß bei der ersten Blende gegenüber der Kathode liegen. Es wurde deshalb die Kathode geglüht und alle verwendeten Spannungen an die Kathode gelegt, ohne die Ablenkung des Kathodenstrahls durch die Kondensatoren vorzunehmen. Auch bei diesem Versuch wurde die Expositionszeit auf 10 Stunden ausgedehnt. Der nach der Entwicklung auf der Platte erscheinende Schleier war überall vollkommen gleichmäßig

ohne geringste Andeutung einer stärkeren Schwärzung an der Stelle der Platte, welche an der offenen Blende gelegen hatte.

Legt man nur an den der Kathode zunächst liegenden Kondensator die zur Kathodenstrahlgeschwindigkeit gehörende Spannung an, so tritt der Kathodenstrahl auf den zweiten Kondensator. Selbst bei derartigem Betrieb ist die erzeugte Röntgenstrahlung und die Menge der Sekundärelektronen sowie der reflektierten Elektronen so gering, daß auf der Platte keine Einwirkung festgestellt werden konnte.

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die in Betracht zu ziehenden Störungen ohne Einfluß auf die Meßresultate bleiben, selbst wenn der Kathodenstrahl sehr nahe an die Platte herandringt. Auf Grund dieses Ergebnisses kann man die schwierig durchzuführende Untersuchung der Einwirkung der an der Kammer entstehenden Sekundärstrahlungen fallen lassen, da der verursachte Fehler die Meßgenauigkeit, welche photographisch überhaupt zu erreichen ist, nicht überschreitet.

Da die Untersuchungen nur auf eine Plattensorte beschränkt werden sollten, wurden verschiedene Fabrikate auf ihre Eignung geprüft; insbesondere wurde Wert gelegt auf eine gleichmäßige Schwärzung, die sich ohne Störung bis zu höchsten Schwärzungswerten steigern läßt. Eine feinkörnige Schicht ist vorteilhaft, weil die Registrierkurve gleichmäßig verläuft und nicht durch Zacken von einzelnen größeren Körnern her unübersichtlich wird. Die besten Erfahrungen wurden mit der Agfa-Kontrastplatte gemacht, die ein äußerst feines Korn besitzt und deren unbelichtete Stellen nach dem Entwickeln vollkommen klar bleiben. Nach groben Messungen zu urteilen, hat die Agfa-Kontrastplatte für Elektronen eine höhere Empfindlichkeit als andere Platten mit größerer Lichtempfindlichkeit.

Als Entwickler wurde Agfa-Rodinal verwendet, der erfahrungsgemäß den Vorzug einer gleichmäßigen Entwicklung hat.

Statt der üblichen Konzentration von 1:10 wurde 1:20 genommen, weil bei größerer Verdünnung des Entwicklers größere Schwärzungsabstufungen zu erwarten sind.

Beim Entwickeln dringt die Entwicklungssubstanz nur langsam in die photographische Schicht ein. Es ist daher erforderlich, die Entwicklungszeit so lange auszudehnen, bis der Entwickler alle Bromsilberkörner hat erreichen können. Die erforderliche Entwicklungszeit wird bei den Aufnahmen mit hohen Spannungen am größten sein, weil bei hohen Elektronengeschwindigkeiten die Eindringtiefe derselben in die Schicht am größten ist. Auf einer Platte wurden mehrere Aufnahmen unter gleichen Versuchs-

bedingungen bei einer Kathodenspannung von etwa 10 000 Volt gemacht. Darauf wurde die Platte zerschnitten und die einzelnen Teile in derselben Schale gleichzeitig verschieden lange entwickelt. Dabei stellte sich heraus, daß nach 4 Minuten die Platte vollkommen ausentwickelt war. Zur Sicherheit wurde die Entwicklungszeit auf 5 Minuten festgesetzt und bei jeder Messung mit einer Sekundenuhr kontrolliert.

Der Rodinalentwickler hat den Vorzug einer geringen Temperaturabhängigkeit. Die angegebene günstigste Entwicklungstemperatur von 18° C wurde bei allen Messungen eingehalten und mit einem Thermometer mit einer 0,1°-Skala kontrolliert. Für jede Platte wurde frischer Entwickler angesetzt. Durch kräftiges Schaukeln der Schale konnte die häufiger beobachtete Randwirkung des Entwicklers unterdrückt werden¹⁾. Die Platten wurden in der üblichen Art fixiert und gewässert.

Der Einfluß der Evakuierung auf die Platte läßt sich natürlich nicht vermeiden. Die Untersuchungen von Masaki¹⁾ zeigen deutlich, wie sehr die Empfindlichkeit und der Kontrastfaktor durch die Evakuierung geändert werden.

Nennen wir die Intensität des Lichtes, welches durch den nicht geschwärzten Teil der Platte geht, i_0 , und das Licht, welches durch die geschwärzte Stelle geht, i , so schreibt sich die Schwärzung

$$S = \log \frac{i_0}{i}.$$

Die Registrierkurve, welche das Photometer liefert, gibt die jeweiligen Lichtintensitäten an. Aus der Kurve erhält man die Schwärzungswerte, wenn man vom Logarithmus des Schleierausschlages a_s den Logarithmus des Ausschlages an der geschwärzten Stelle a subtrahiert.

Schwärzungsmessungen bei gleicher Elektronengeschwindigkeit.

Die Abhängigkeit der Schwärzung von der Expositionszeit ist bei einer konstanten Strahlgeschwindigkeit von 1500 Volt bei verschiedenen Intensitäten bestimmt worden. In den nachfolgenden Tabellen bedeutet:

- t die Expositionszeit in Sekunden,
- a den Ausschlag des Galvanometers am Photometer in Millimetern,
- a_s den Ausschlag des Galvanometers am Photometer für den Schleier in Millimetern,
- J die vom Käfig aufgefangene Intensität in 10^{-10} Amp.,
- i die Stromdichte, d. h. J : Querschnitt der Blende S_4 in 10^{-10} Amp./cm².

¹⁾ Seemann, Zeitschr. f. wiss. Photographie 13, 333.

Tabelle I.

$J = 175 \times 10^{-10}$ Amp.
 $a_s = 61$ mm.

Nr.	t	a	S	$\log t$
2	100	6	1,00	2,00
3	50	10	0,79	1,70
4	25	16	0,59	1,40
5	13	26	0,38	1,11
6	5	37	0,22	0,70
7	2	41	0,18	0,30
8	1	42	0,17	0,00

Tabelle II.

$J = 280 \times 10^{-10}$ Amp.

Nr.	t	S	$\log t$
2	140	1,70	2,38
3	75	1,15	1,88
4	20	0,60	1,30
5	8	0,38	0,90
6	3	0,23	0,48
7	0,64	0,15	0,19

Tabelle III.

$J = 394 \times 10^{-10}$ Amp.
 $a_s = 84$ mm.

Nr.	t	a	S	$\log t$
1	100	4	1,32	2,00
2	50	5	1,22	1,70
3	25	10	0,92	1,40
4	13	20	0,62	1,11
5	5	37	0,35	0,70
6	2	50	0,22	0,30

Tabelle IV.

$J = 687 \times 10^{-10}$ Amp.
 $a_s = 90$ mm

Nr.	t	a	S	$\log t$
2	120	1	1,95	2,08
3	36	4	1,35	1,56
4	10	20	0,75	1,00
5	4,1	36	0,38	0,61
6	2	49	0,26	0,30
7	0,48	60	0,16	0,32

In Fig. 2 sind die Ergebnisse aufgetragen. Bei geringen Schwärzungswerten steigt die Kurve nur langsam an, im Gebiet der normalen Belichtung geht sie angenähert in eine Gerade über. Ein Schwellenwert konnte vorläufig nicht festgestellt werden, vielmehr verläuft die Kurve ungefähr parallel zur Abszissenachse. Die Steigung im geradlinigen Teil ist um so stärker, je höher die Intensität ist. Die größte gemessene Schwärzung hat den Wert 1,95. Trotzdem der Schleierausschlag bei den tiefer geschwärzten Platten durch stärkeres Heizen der Photometerlampe möglichst groß gemacht wurde, sind die Meßergebnisse nur schwer abzulesen wegen des geringen Ausschlages. Tiefere Schwärzungen wurden wegen der unvermeidlichen Ungenauigkeit nicht gemessen. Aus dem Diagramm ist weiterhin zu ersehen, daß bis zu einer Schwärzung von etwa 2 die Kurve ihre Geradlinigkeit angenähert beibehält.

Um die Zuverlässigkeit der Messungen zu kontrollieren, wurden sehr viele Kontrollmessungen angestellt.

Bei den nachfolgenden Meßreihen wurde die Expositionszeit konstant gehalten und durch

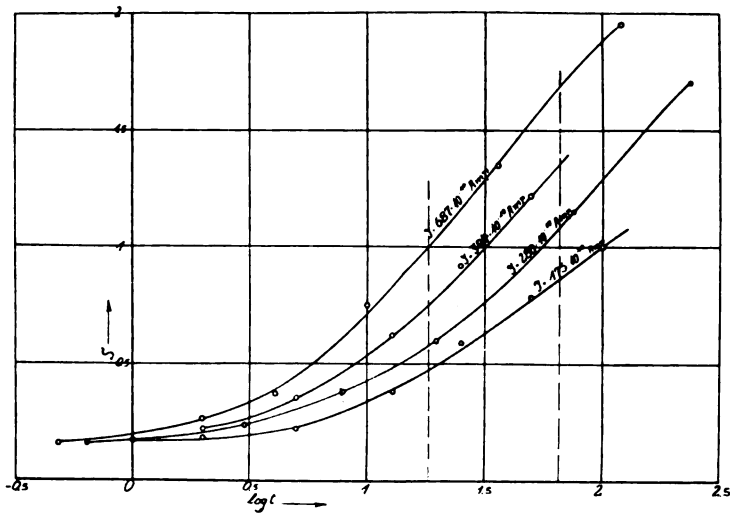


Fig. 2.

Änderung der Heizspannung an der Glühkathode die Intensität des Kathodenstrahls variiert. Zur Kontrolle der Resultate dienen die Werte, welche aus den vorher festgelegten Zeitabhängigkeitskurven abgelesen werden.

Tabelle V.

 $t = 18 \text{ sec.}$ $a_s = 63 \text{ mm}$

Nr.	$J \cdot 10^{-10} \text{ A.}$	a	S	$\log t$
3	248	17	0,56	2,39
4	238	18	0,55	2,38
5	175	23	0,44	2,24
6	124	27	0,37	2,09
7	66,7	35	0,26	1,82

Tabelle VI.

 $t = 66 \text{ sec.}$ $a_s = 83 \text{ mm}$

Nr.	$J \cdot 10^{-10} \text{ A.}$	a	S	$\log t$
3	530	2	1,62	2,72
4	430	4	1,32	2,63
5	162	11	0,87	2,21
6	35	33	0,41	1,54
7	6,4	50	0,22	0,81

Der Verlauf der Schwärzungskurve in Fig. 3 ist ein ähnlicher wie bei der Zeitabhängigkeit. Bei geringen Schwärzungen deutet die Kurve auf eine konstante Schwärzung hin, ohne auf einen Schwellenwert schließen zu lassen. Im weiteren Verlauf nähert sich die Kurve einer Geraden. Mit wachsender Expositionszeit wird auch die Steigung eine größere. Auch hier ist

auf einen Sättigungswert der Schwärzung nicht zu schließen.

In dem Kurvenblatt sind außer den Meßpunkten aus den letzten Tabellen Punkte aus dem ersten Kurvenblatt übertragen. Die so gewonnenen Punkte sind durch einen Kreis geschützt und von den anderen Meßwerten gekennzeichnet. Im ersten Diagramm sind die entsprechenden Zeitwerte durch eine gestrichelte Linie angedeutet.

Ein Vergleich der Werte zeigt eine gute Übereinstimmung, teils schließen sich die einzelnen Kurvenstücke zwanglos an. Da diese Zusammenstellung bei sehr verschiedenen Schwärzungswerten Gültigkeit hat, wird man aus bekannten Zeitabhängigkeitskurven mit genügender Genauigkeit Stromabhängigkeitskurven konstruieren können.

Die Gültigkeit des $J \times t$ -Gesetzes würde die Messungen mit der photographischen Platte bedeutend erleichtern. Eine Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse nach gleichem Produkt aus Belichtungszeit und Intensität geordnet, gibt die Kurve in Fig. 4.

Im Gebiet geringer Schwärzung stimmen die Ergebnisse aller Kurven sehr exakt überein. Bei größeren Schwärzungswerten stellt man größere Abweichungen fest, welche aber innerhalb der Fehlergrenzen der Apparatur sich bewegen.

Aufnahmen mit gleichem Produkt aus Stromstärke und Belichtungszeit wurden auf einer Platte gemacht, um Fehler, die bei Versuchen mit verschiedenen Platten auftreten können, auszuschalten. Die Expositionen wurden so gewählt, daß ein verhältnismäßig großer Unterschied der Schwärzung zustande kam. Stromstärken und Belichtungszeiten wurden in weiten Grenzen variiert.

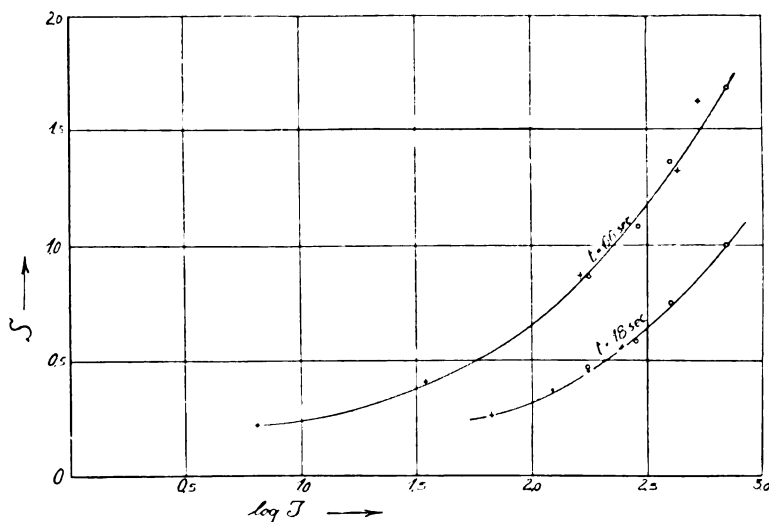


Fig. 3

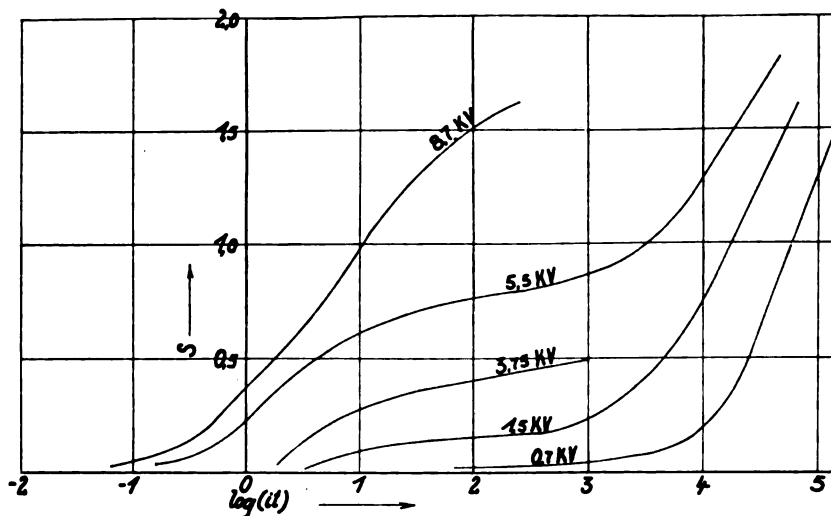


Fig. 4.

Zur Feststellung einer Solarisation wurden Aufnahmen mit großen Belichtungen gemacht. Um die Expositionszeiten nicht auf ein allzu hohes Maß anwachsen zu lassen, wurden relativ große Intensitäten genommen. Aus diesem Grunde ließen sich nur schwierig die Versuchsbedingungen konstant halten, so daß auf eine Auswertung der Ergebnisse verzichtet wurde.

Die Photometerkurve ließ erkennen, daß die Schwärzung bis zu den höchsten Werten ansteigen kann. Eine exakte Angabe des erreichten Maximalwertes ist wegen der zu geringen Photometerempfindlichkeit in diesem Bereich unmöglich.

Weitere Platten wurden mit noch höheren Elektronenenergien belastet. Es zeigte sich im unentwickelten Zustand eine Verfärbung der Schicht, das typische Zeichen der Solarisation. Nach der Fixage war jedoch kein Merkmal der Belichtung festzustellen. Bei anderen Aufnahmen war durch die hohe Belastung eine Zerstörung der Schicht eingetreten.

Nach diesen Versuchen zu urteilen ist eine Solarisation vielleicht nur unter bestimmten Bedingungen möglich. Die Belichtungszeit muß außerordentlich hoch sein, dabei darf die Intensität eine bestimmte Grenze nicht überschreiten, damit nicht eine Zerstörung der Schicht eintritt.

Auf die Einwirkung einer intermittierenden Belichtung sei kurz eingegangen. Auf derselben Platte wurden Aufnahmen gemacht mit derselben Intensität und gleicher Gesamtbelichtungszeit. Die Belichtung war einmal kontinuierlich, bei den übrigen Aufnahmen verschieden oft unterbrochen und nach verschiedenen langen Pausen fortgesetzt. Ein Einfluß der Belichtungsart war nicht festzustellen, vielmehr gaben alle Stellen die gleiche Schwärzung.

Aus der Zusammenstellung im Kurvenblatt 4 geht hervor, daß im Gebiet der Unterexposition ein Unterschied der Schwärzung kaum hervorgerufen wird, wenn man die Exposition um eine volle Zehnerpotenz ändert. Der Kurvenverlauf ist so flach, daß ein Schwellenwert nur bei weit geringeren Belichtungen liegen kann.

Weitere Messungen ergaben, daß der wenig geneigte Kurvenverlauf sich bis zu einem Wert von $\log(i \cdot t) = 1$ fortsetzt. Von hier an tritt ein steiler Abfall ein bis 0,5; eine Schwärzung ist noch eben feststellbar. Bei niedrigeren Werten ist die Schwelle unterschritten.

Auch bei höheren Spannungen wurde in Vorversuchen die Gültigkeit des $J \cdot t$ -Gesetzes nachgewiesen. Die gewonnenen Ergebnisse sind auf $i \cdot t$ umgerechnet und in Fig. 4 eingetragen.

Der Verlauf der Schwärzungskurve bei 5520 Volt ist im Vergleich zu der Kurve bei 1500 Volt wesentlich verschieden.

Die Schwärzungsmessungen erstrecken sich von Werten, die vom Schleier der Platte eben noch zu unterscheiden sind, bis zu Werten hinauf, welche ohne große Fehler photometriert werden können. Durch Häufung sehr vieler Meßpunkte wurde der genaue Verlauf der Kurve sichergestellt.

Nach Überschreitung des Schwellenwertes hebt sich die Kurve langsam steigend von der Abszissenachse ab und hat einen ersten Wendepunkt, nach welchem sie einen fast linearen Anstieg nimmt. Schon bei einem Schwärzungswert von 0,5 wendet sich die Kurve von der großen Steigung ab. Es scheint vorläufig ein Sättigungswert erreicht zu sein, große Änderungen in der Belichtung rufen nur minimale Schwärzungsdifferenzen hervor. Bei einem Wert des $\log(i \cdot t)$ zwischen 3 und 4 findet ein nochmaliger Anstieg

der Kurve statt, der größere Steilheit besitzt als der Anstieg bei geringen Schwärzungswerten, und sich bis zu den höchsten Schwärzungen ungestört fortsetzt.

Die Zusammenstellung der Meßpunkte nach gleichen $i \cdot t$ zeigt, daß auch bei 5520 Volt das Bunsen-Roscoe-Gesetz wenigstens mit großer Annäherung gilt. Bei diesen Messungen wurde bei gleichem $i \cdot t$ die Belichtungszeit bis zu einem Verhältnis 1 : 3600 geändert.

Bei einem Vergleich der 5520 Volt- und 1500-Volt-Kurve finden wir gute Übereinstimmung im Charakter beider Kurven. Der Sättigungswert der Schwärzung liegt bei der geringeren Spannung niedriger. An beiden Enden des konstanten Teiles zeigen sich Wendepunkte, an welche sich ungefähr geradlinig verlaufende Kurvenäste ansetzen. Der erste Wendepunkt bei kleinen Schwärzungen in der 5520-Volt-Kurve läßt sich bei 1500 Volt nicht mehr identifizieren.

Die in Fig. 4 aufgetragenen Werte bei 3700 Volt haben in der Hauptsache zum Ziel, festzustellen, bei welchem Wert das Gebiet der nahezu konstanten Schwärzung bei dieser Elektronengeschwindigkeit liegt.

Das Gebiet konstanter Schwärzung liegt bei einer Geschwindigkeit von 3700 Volt zwischen $S = 0,4 - 0,5$. Auch der anfängliche steile Anstieg der Kurve ist noch erfaßt.

Mit steigender Elektronengeschwindigkeit verliert der Abschnitt, in welchem die Schwärzungskurve angenähert parallel zur Abszissenachse verläuft, an Ausdehnung. Es ist zu erwarten, daß bei höheren Spannungen als 5520 Volt der Sättigungsbereich mehr zusammenschrumpfen wird und bei größerem Schwärzungswert liegt. Es muß sich dann der erste Kurvenanstieg wegen seiner größeren Ausdehnung auch genauer ausmessen lassen. Als nächsthöhere Spannung wurde 8700 Volt genommen.

Bei höheren Spannungen nimmt die Schwärzungskurve einen Verlauf an, welcher demjenigen bei Exposition mit sichtbarem Licht ähnlich ist. Im Gebiet der Unterbelichtung steigt die Kurve langsam an, im Gebiet der normalen Belichtung nimmt die Schwärzung schneller zu, der Anstieg ist dabei regelmäßig und fast linear.

Auch bei der zuletzt verwandten Geschwindigkeit ist wie bei den früheren Kurven ein vorzeitiges Abbiegen der Kurven erkennbar. Der Schwärzungswert, bei welchem die Sättigung eintritt, liegt höher als bei den Kurven niedriger Geschwindigkeiten.

Zur Vervollkommenheit der Ergebnisse wurde der Schwärzungsverlauf bei einer Elektronengeschwindigkeit von 700 Volt festgelegt.

Der Sättigungswert der Schwärzung liegt bei 700 Voltelektronen so niedrig, daß er vom Schleier

nur schwer zu unterscheiden ist. Erst bei größeren Expositionswerten löst sich die Kurve von der Abszissenachse ab und verläuft steil ansteigend weiter.

Die Zusammenstellung aller Ergebnisse auf dem Kurvenblatt gibt eine leichte Übersicht über sämtliche Resultate.

Alle Schwärzungskurven der verschiedensten Geschwindigkeiten haben gemeinsam, daß in einem bestimmten Bereich die Schwärzung angenähert konstant bleibt. Der Schwärzungswert, bei welchem diese Erscheinung eintritt, liegt um so höher, je größer die Geschwindigkeit der Elektronen ist.

Der Kurvenverlauf bis zu diesem Sättigungswert ist nur bei höheren Elektronengeschwindigkeiten genauer zu verfolgen. Zuerst langsam ansteigend geht die Kurve in einem angenähert geradlinigen Abschnitt über und biegt dann zum Sättigungswert ab.

Der Beginn des konstanten Gebietes verschiebt sich mit steigender Spannung zu größeren Expositionswerten hin.

Im Anschluß an das Gebiet nahezu konstanter Schwärzung findet ein nochmaliger sehr steiler, angenähert geradliniger Anstieg der Kurve statt, der bis zu den höchsten Schwärzungen ungestört einführt.

Mit höher werdenden Geschwindigkeiten setzt dieser zweite Kurvenanstieg bei kleineren Expositionswerten an; dadurch wird das Gebiet konstanter Schwärzung mit steigender Geschwindigkeit immer mehr eingengt. Bei 8700 Volt ist nur noch ein schwaches Abbiegen festzustellen.

Aus dem letzten Kurvenblatt (Fig. 5) lassen sich für gleiche Expositionswerte die Schwärzungen für verschiedene Spannungen abgreifen. Trägt man die gefundenen Werte in einem Diagramm auf, so findet man, daß bei verschiedenen $i \cdot t$ -Werten der Verlauf der Kurven ein vollkommen verschiedener ist. Bei großen Expositionen ist die Zunahme der Schwärzung in Annäherung dem Quadrat der Kathodenspannung proportional. Verfolgt man hingegen die Kurven bei geringeren Expositionen, so erkennt man bei höheren Spannungen einen immer flacher werdenden Verlauf, während bei geringeren Spannungen der quadratische Charakter gewahrt bleibt.

Die Spannungsabhängigkeit der Schwärzung wurde auch durch Aufnahmen derselben Platte bestimmt.

Aus dem Diagramm, in welchem die Schwärzungskurven für verschiedene Spannungen in Abhängigkeit von den Expositionswerten aufgetragen sind, läßt sich ein Überblick über alle Ergebnisse gewinnen.

Die Form der Schwärzungskurven läßt darauf schließen, daß die erhaltenen Kurven sich aus

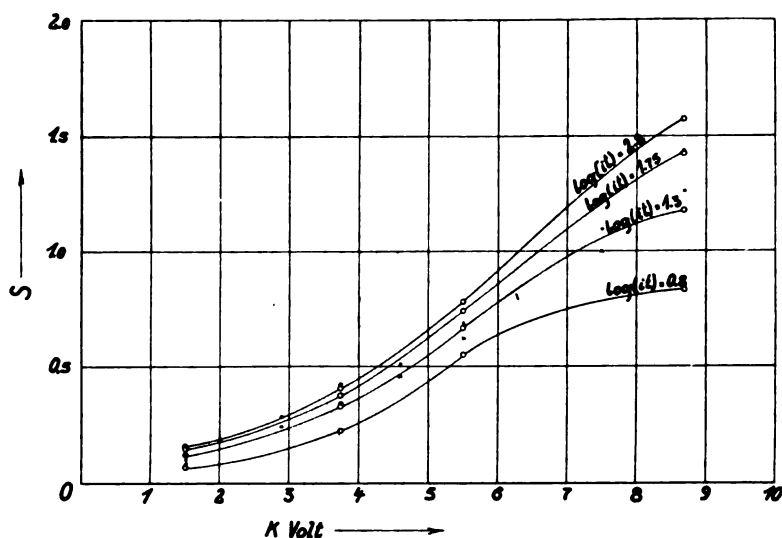


Fig. 5.

zwei Kurven zusammensetzen, und zwar aus einer ersten, welche bis zu dem für jede Spannung charakteristischen konstanten Wert führt, und einer zweiten, welche erst bei größeren Expositionswerten sich geltend macht und bis zu höchsten Schwärzungswerten verläuft.

Aus dieser Annahme folgt, daß die gewonnenen Schwärzungskurven durch zwei Einwirkungen verschiedener Art bestimmt werden.

Die erste Kurve steigt bis zu einem durch die Geschwindigkeit der Elektronen bestimmten Wert an, um dann weiterhin einen konstanten Wert zu liefern.

Dadurch, daß der maximal erreichte Schwärzungswert sich von der Geschwindigkeit abhängig zeigt, ist anzunehmen, daß diese Schwärzung durch Elektronen hervorgerufen ist.

Die Erklärung für den ersten Teil der Kurve sei im Folgenden begründet. Wenn ein Kathodenstrahl auf eine Gelatine-Bromsilberschicht fällt, so wird seine Energie in häufigen Zusammenstößen mit Gelatine- oder Bromsilberkörnern absorbiert. Die Absorption wird so stark sein, daß bei geringeren Geschwindigkeiten der Elektronen nicht die ganze Schicht durchdrungen wird.

Zu einer exakten Bestimmung der Eindringtiefe liegen bis jetzt zu wenig experimentelle Daten vor. Lenard¹⁾ gibt zur Berechnung Wege an, nach denen eine angenäherte Berechnung durchgeführt werden kann.

Für Geschwindigkeiten innerhalb der Grenzen $v=0,75$ und $0,2$ läßt sich die Eindringtiefe aus dem Geschwindigkeitsverlust bestimmen. Für den Geschwindigkeitsverlust gibt J. J. Thom-

son¹⁾ die Beziehung an:

$$v_0^4 - v_x^4 = a.$$

Für die Eindringtiefe des Strahls, sofern seine Energie nicht schon durch Absorption vernichtet ist, ergibt sich dann:

$$s = \frac{v^4}{a}.$$

Unter Benutzung dieser Formel hat Wood²⁾ die Eindringtiefe von Elektronen in eine photographische Schicht berechnet.

Nehmen wir die Dicke eines Bromsilberkornes zu ungefähr 1 an, so wird bis zu 6000 Volt ein Bromsilberkorn sämtliche auftreffenden Elektronen absorbieren. Die Schwärzung wird also nur hervorgerufen durch reduzierte Körner, welche nur in der oberen Schicht sich befinden. Herr Prof. Seitz hat dieser Annahme durch Mikrotomschnitte an Filmen eine Bestätigung gegeben³⁾.

Nach den obigen Ergebnissen kann somit der nochmalige Anstieg der Schwärzung nicht auf eine Einwirkung der Elektronen zurückgeführt werden. Als Ursprung kommt nur noch in Frage Röntgenstrahlung.

Zusammenfassung.

In einer Glühkathodenröhre, deren Aufbau beschrieben ist, wurden photographische Platten mit Elektronenstrahlen belichtet.

Bei einer Elektronengeschwindigkeit von 1500 Volt wurde die Abhängigkeit der Schwärzung

1) J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang durch Gase.

2) Wood, Journal of the Institution of Electrical Engineers, London, Vol. 63, Nov. 1925.

3) Seitz u. Harig, Physik. Zeitschr. 30, 758 bis 760, 1929.

1) Lenard, Qualitatives und Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten.

von der Expositionszeit bei konstanter Intensität und die Abhängigkeit von der Intensität bei gleicher Expositionszeit bestimmt. Dabei wird die Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler festgestellt.

Die Solarisationserscheinung ist bei Expositionen mit Elektronenstrahlen vielleicht nur unter bestimmten Bedingungen möglich, da sehr leicht eine Zerstörung der Schicht eintreten kann.

Die Exposition kann so niedrig gehalten werden, daß der Schwellenwert unterschritten wird, d. h. die hervorgerufene Schwärzung ist vom chemischen Schleier nicht mehr zu unterscheiden.

Weiterhin wurden die Schwärzungskurven bei Elektronengeschwindigkeiten von 700, 3700, 5520 und 8700 Volt aufgenommen. Die Schwärzung steigt erst langsam an und geht dann ähnlich wie bei Expositionen mit sichtbarem Licht in eine Gerade über.

Bei niedrigen Schwärzungswerten biegen die Kurven ab, die Schwärzung bleibt in einem bestimmten Bereich angenähert konstant. Der Schwärzungswert, bei welchem diese Erscheinung eintritt, ist um so größer, je höher die Geschwindigkeit der Elektronen ist. Im Anschluß an das Gebiet nahezu konstanter Schwärzung findet ein nochmaliger, sehr steiler, angenähert geradliniger Anstieg der Kurven statt, der bis zu den höchsten Schwärzungen ungestört hinführt.

Die erhaltenen Schwärzungskurven werden erklärt als Resultierende zweier Kurven, die durch Einwirkungen verschiedener Art bestimmt werden. Die erste Kurve verläuft bis zum Gebiet konstanter Schwärzung. Die hier erreichte Schwärzung steht im Zusammenhang mit der Eindringtiefe der Elektronen. Die zweite Kurve macht sich erst bei größeren Expositionsdaten geltend.

Herrn Prof. Dr. W. Seitz danke ich besonders für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für die Unterstützung bei der Durchführung derselben.

Herr Prof. Dr. H. Starke stellte mir einen Arbeitsplatz, Betriebsmittel und Apparate zur Verfügung. Für das große Entgegenkommen spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Herrn Prof. Dr. W. Steubing danke ich für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir sein Registrierphotometer zur Benutzung überließ.

Die Helmholtz-Gesellschaft und die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule haben die Arbeit in entgegenkommender Weise unterstützt. Es sei ihnen der beste Dank ausgesprochen.

(Eingegangen 19. Januar 1930.)

Bestimmung des elektrischen Momentes eines Moleküls aus dem Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstanten.

Von R. Sänger.

1. Einleitende Übersicht.

Vor kurzem haben Sängewald und Weißberger¹⁾ die Bestimmung des elektrischen Momentes aus der Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Lösungen einer eingehenden Kritik unterzogen. Sie haben u. a. gezeigt, daß gerade dort, wo die Bedingungen vom theoretischen Standpunkt aus gesehen am saubersten sind, die Unsicherheit der experimentellen Ergebnisse am größten wird. Abgesehen davon, daß sich auch störende assoziative Einflüsse im Gang der Molekularpolarisation mit der Konzentration bemerkbar machen können und auch tatsächlich bemerkbar machen, hängt schließlich der ganze Fragenkomplex mit der Mosottischen Hypothese über die Konstante des innern Feldes zusammen. Wir müssen uns fragen: Kann der von Lorenz für vollkommen regellos verteilte

Moleküle gefundene Wert $\nu = \frac{4\pi}{3}$ in der Gleichung

$$\bar{\epsilon} = \epsilon + \nu \beta$$

schlechthin auch auf die in einem nichtpolaren Lösungsmittel gelösten Dipolmoleküle angewandt werden? So lange sich keine assoziativen Einflüsse geltend machen, d. h. so lange die Molekularpolarisation linear mit der Konzentration geht, sind wir geneigt die Voraussetzung wirklich freier Moleküle als erfüllt zu betrachten, in der Annahme, daß der Einfluß der Dipolmoleküle auf ihre unpolare Umgebung von vernachlässigbarer Größe ist und damit verbunden, die Konstante des innern Feldes keine Abhängigkeit von der Konzentration und der Frequenz zeigt. Viele Substanzen zeigen die geforderte Linearität erst bei ganz kleinen Konzentrationen, andere Substanzen lassen sich infolge ihrer geringen Löslichkeit überhaupt nur bei äußerst kleinen Konzentrationen untersuchen, so daß oft nur Messungen an stark verdünnten Lösungen für die Bestimmung des elektrischen Momentes in Frage kommen. Dann aber ist die experimentelle Unsicherheit gerade am größten. So lange über die Konstante des innern Feldes einer Lösung nicht Genaueres ausgesagt werden kann, ist jedenfalls von einem zu eingehenden quantitativen Vergleich der gefundenen Momente, wie dies oft in letzter Zeit in der Literatur²⁾ geschehen ist, Umgang zu nehmen, besonders wenn wir noch be-

1) A. Weißberger und R. Sängewald, Phys. Zeitschr. **30**, 792, 1929.

2) Über den gegenwärtigen Stand der Messungen siehe u. a. den Artikel von H. Sack in den „Ergebnissen der exakten Wissenschaften“ Band VIII.

rcksichtigen, da die meisten derartigen Messungen nur bei einer einzigen Temperatur ausgefhrt sind und infolgedessen das temperatur-unabhngige Glied der Molekularpolarisation der Optik entnommen werden mu.

Obwohl die Vorgnge im Innern einer Flssigkeit recht verwickelter Natur sind, scheinen doch neuere Arbeiten von Raman und seinen Mitarbeitern die Verhltnisse einigermaen zu klren. Betrachtungen ber die Lichtstreuung und den Kerr-Effekt¹⁾ fhren Raman und Krishnan²⁾ zu einer allgemeinen Theorie ber die Streuung an dichten Medien, in welcher sie versuchen die Konstante des innern Feldes durch einen Wertetripel (hnlich wie die Polarisierbarkeit anisotroper Molekle) zu ersetzen, wobei die eingefhrten neuen Groen einzig und nur Funktionen der Dichte sind. Krishnan³⁾ hat in einer krzlich erschienenen Arbeit die Theorie am optischen und dielektrischen Verhalten von flssigem Benzol erprobt und gute bereinstimmung mit der Erfahrung gefunden. Ob die Theorie auch gegenber dem dielektrischen Verhalten von Dipolflssigkeiten standhlt, bleibt vorerst noch abzuwarten.

Berechnet man die Molekularpolarisation von flssigem Benzol mit dem blichen Faktor $\frac{4\pi}{3}$, so erhlt man eine schwache Zunahme der Molekularpolarisation (gegenstzlich zur Debye'schen Theorie) mit der Temperatur. Genau zum selben Befund gelangen Smyth und Stoops⁴⁾ bei ihren vor kurzem mitgeteilten Untersuchungen an den 12 flssigen Isomeren des Heptans. Streng genommen ist hier wie dort der Schlu, da die untersuchten Flssigkeiten deshalb kein Moment besitzen, nicht ohne weiteres stichhaltig; es liegen auch Messungen an Substanzen vor, deren Molekle sicherlich elektrische Momente aufweisen und die trotzdem das gleiche Verhalten zeigen⁵⁾. Erst dann, wenn der von Raman und Krishnan vorgeschlagene Weg sich wirklich als erfolgreich erweisen sollte, knnen Messungen der Temperaturabhngigkeit der Dielektrizittskonstanten von reinen Flssigkeiten herangezogen werden, um Aufschlsse ber das elektrische Moment der Molekle zu erhalten. Selbstverstndlich wre auch die Bestimmung des elektrischen Momentes aus der Konzentrationsab-

hngigkeit der Dielektrizittskonstanten von Lsungen noch einer Korrektur im Sinne Ramans zugnglich. Es darf aber nicht bersehen werden (die Korrektur Krishnans hat mehr empirischen Charakter), da das Arbeiten mit Gasen wegen den uerst sauberen Bedingungen noch vieles voraus hat und immer noch vorzuziehen ist. Nach wie vor bleibt das Heer aller schwer verdampfenden Stoffe dem „flssigen“ Verfahren vorbehalten und daher wre eine auf eine bessere Grundlage sich sttzende Auswertung der experimentellen Ergebnisse besonders zu begruen.

Bei fast allen bis heute vorliegenden Messungen¹⁾ an Gasen ist das Temperaturverhalten der Dielektrizittskonstanten bei Dichten, die weiter in keinem nhern Zusammenhang zueinander stehen, untersucht worden; vorzugsweise ist das Gas bei Atmosphrendruck gemessen worden. Gelingt mit den modernen Hilfsmitteln die Bestimmung der elektrischen Suszeptibilitt ($\epsilon - 1$) eines Gases auf 1—2 Promille genau, so ist dieselbe Genauigkeit auch von der Bestimmung der Dichte ρ zu fordern, wenn nachher die Molekularpolarisation

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$$

mit befriedigender Genauigkeit angegeben werden soll. Mit Ausnahme von Stuart²⁾ haben alle Beobachter die verwendeten Dichten nicht direkt gemessen, sondern mit Hilfe der gebruchlichen Gasgesetze (gewhnlich mit der Van der Waals'schen Zustandsgleichung) aus den Metemperaturen und Drucken berechnet. Aber sogar die aus der Van der Waals'schen Zustandsgleichung ermittelten Dichten knnen von den wahren Werten betrchtlich abweichen. So findet z. B. Stuart bei thylther Abweichungen der gemessenen Werte von den theoretischen bis zu 1,7 Proz. (2,9 Proz. gegenber dem idealen Gasgesetz) und auch unsere absoluten Dichtemessungen fhren zu demselben Resultat. Diese merklichen Abweichungen der nach Van der Waals berechneten Dichten von den wahren Werten, sind bei allen Angaben ber die Genauigkeit der gefundenen elektrischen Momente nie in Rechnung gezogen worden. Die Angaben sind nur aus der Genauigkeit der dielektrischen Messung und aus den sich ergebenden Unstimmigkeiten im geforderten linearen Verlauf der Molekularpolarisation mit der reziproken Temperatur erwogen worden.

1) ber die verschiedenen Arbeiten siehe P. Debye, „Polare Molekle“. Verlag Hirzel, Leipzig 1929. Neu kommen hinzu: Die Messungen von Miles an dampffrmigen einfachen Alkoholen. Wir werden an anderer Stelle darauf zurckkommen.

2) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. 47, 457, 1928; 51, 490, 1928.

1) C. V. Raman und K. S. Krishnan, Roy. Soc. Proc. A 117, 1, 1927; Phil. Mag. 5, 498, 1928.

2) C. V. Raman und K. S. Krishnan, Roy. Soc. Proc. A 117, 589, 1928 und nach persnlichen Mitteilungen Ramans.

3) K. S. Krishnan, Roy. Soc. Proc. A 126, 155, 1929.

4) C. P. Smyth und W. N. Stoops, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1883, 1928.

5) R. Sanger, Physik. Zeitschr. 27, 165, 1926.

Untersuchungen über den Temperaturgang des Druckes bei konstanter Dichte zeigen, daß bei kleinen (bei den Dielektrizitätskonstanten-Messungen verwendeten) Dichten der Druckverlauf, wie es die Van der Waals'sche Gleichung

$$p = -\frac{a}{v^2} + \frac{R}{v} - \frac{b}{v} T$$

fordert, ein fast vollkommen linearer ist¹⁾. Die Neigung der Geraden weicht aber von der nach Van der Waals mit Hilfe der kritischen Daten berechneten Neigung beträchtlich ab. Da die Abweichungen der aus den Gasgesetzen ermittelten Dichten von den wahren Werten systematischer Natur sind, werden sie nicht ohne weiteres im Temperaturverhalten der Molekularpolarisation zur Geltung kommen, sondern in erster Näherung nur eine Drehung der Verlauf der Molekularpolarisation mit der reziproken Temperatur darstellenden Geraden bewirken. Die durch die Dichtefehler hervorgerufenen Unstimmigkeiten in der Linearität fallen noch innerhalb der Meßfehlergrenze. So kann nicht ohne weiteres, wie dies oft gemacht wurde, aus dem vorgefundenen, oft sehr kleinen mittleren quadratischen Fehler auf die Genauigkeit des elektrischen Momentes geschlossen werden, wenn nicht die eben angeführte Fehlerquelle in Rechnung gezogen wird. Anders verhält es sich bei den Messungen von Stuart, bei denen für jede Suszeptibilitätsmessung noch die zugehörige Dampfdichte mit ungefähr derselben Genauigkeit von 1–2 Promille gemessen wurde. Hier liefert der vorgefundene mittlere quadratische Fehler unmittelbar den Anhaltspunkt für die Beurteilung der Genauigkeit des elektrischen Momentes und des temperaturunabhängigen optischen Gliedes der Molekularpolarisation.

Das von mir und Steiger ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung des Temperaturverhaltens der Molekularpolarisation geht einen etwas andern Weg. Statt die Messungen bei irgendwelchen beliebigen Dichten auszuführen, haben wir die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei konstanter Dichte, d. h. bei konstanter Molekülzahl zu messen versucht.

Anfänglich²⁾ wurde die Messung des Temperaturganges der Dielektrizitätskonstanten an ein und derselben, im Meßkondensator eingeschlossenen Molekülzahl ausgeführt, indem der Meßkondensator, einmal abgefüllt, von einer Temperaturstufe zur nächsten geheizt und auf jeder Stufe die Messung gemacht wurde. Das Verfahren konnte aber infolge der zu weit gehen-

den Bedingung an die Konstanz der verwendeten Schwingungssysteme nur eine Genauigkeit der elektrischen Momente von ungefähr $0,1 \cdot 10^{-18}$ zeitigen.

Bei den letzten Versuchen²⁾ wurde, unabhängig von der dielektrischen Messung zuerst der Temperaturgang des Druckes für eine konstante Dichte bestimmt und hierauf die Messung der Dielektrizitätskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen und ihren zugehörigen Dampfdrücken einzeln ausgeführt. Mit einer besonders konstruierten Apparatur konnte die konstant gehaltene Dichte nachträglich noch gemessen werden, doch nur bis zu einer Höchsttemperatur von 80° , weshalb eine Überprüfung der Konstanz der Dichte bei den oben zitierten Zustandsmessungen nicht möglich war. Unter andern sind die folgenden elektrischen Momente gefunden worden:

Wasser	$\mu = 1,84 \pm 0,01 \cdot 10^{-18}$
Methyläther	$\mu = 1,32 \pm 0,02 \cdot 10^{-18}$
Äthyläther	$\mu = 1,10 \pm 0,02 \cdot 10^{-18}$
Methylchlorid	$\mu = 1,85 \pm 0,01 \cdot 10^{-18}$
Äthylchlorid	$\mu = 2,00 \pm 0,01 \cdot 10^{-18}$

In den angegebenen Fehlergrenzen sind die im Temperaturgang des Druckes auftretenden Fehler nicht mit eingerechnet. Machen sich bei den verwendeten Dichten noch keine assoziativen Einflüsse geltend, so müssen wir erwarten, daß die von uns angegebenen Werte mit denjenigen von Stuart übereinstimmen. Stuart findet für Äther und Chloride³⁾ die folgenden Werte:

Methyläther	$\mu = 1,20 \cdot 10^{-18}$
Äthyläther	$\mu = 1,14 (\pm 0,015) \cdot 10^{-18}$
Methylchlorid ⁴⁾	$\mu = 1,89 \cdot 10^{-18}$
Äthylchlorid	$\mu = 2,08 \cdot 10^{-18}$

Im großen und ganzen stimmen die Stuart'schen Werte mit den unsern sehr gut überein, doch bei näherem Vergleich scheinen die Ergebnisse immerhin auf eine systematische, wenn auch geringfügige Abweichung hinzudeuten. Aus diesem Grunde war eine Überprüfung unseres Meßverfahrens angebracht. Da bei der Auswertung nur Messungen der Dielektrizitätskon-

1) Bei Äthylalkohol ist infolge chemischer Beeinflussung der damals verwendeten Kondensatorplatten (aus Messing) die Genauigkeit noch kleiner.

2) R. Sänger und O. Steiger, *Helv. Phys. Act.* **1**, 369, 1928; **2**, 136, 411, 1929; Referat von R. Sänger in den „Leipziger Vorträgen 1929“.

3) O. Fuchs, *Diss. Königsberg*, erscheint demnächst in der *Zeitschr. f. Phys.*, zitiert in der Arbeit von Stuart über den Kerr-Effekt, *Zeitschr. f. Phys.* **59**, 13, 1929.

4) C. S. Sircar, *Ind. Journ. of Phys.* **3**, 197, 1928 findet für Methylchlorid $1,69 \cdot 10^{-18}$; die Abweichung von den im Text zitierten Werten dürfte gerade in der oben kritisierten Benutzung der Gasgesetze liegen.

1) J. A. Beattie; Bridgeman und Beattie siehe weiter unten.

2) R. Sänger, *Physik. Zeitschr.* **27**, 556, 1926; **28**, 455, 1927.

stanten mit einer Genauigkeit von 1–2 Promille in $\epsilon - 1$ verwendet wurden, ist eine eventuelle Fehlerquelle nicht hier zu suchen. Das gleiche gilt auch fur die Messungen der Dichte. Sollten also kleine sich bemerkbar machende Fehler vorhanden sein, mußten sie in der Ermittlung des Temperaturverhaltens des Druckes liegen. Neue wiederholte Messungen (z. T. an Luft ausgefuhrt) haben auch sofort gezeigt, da das bis anhin verwendete Verfahren (es wurde mit den gleichen Kesseln wie bei der dielektrischen Messung gearbeitet) die Zustandsgleichung nicht mit der Genauigkeit und Zuverlassigkeit zu geben vermag, die fur die nachherige Auswertung der dielektrischen Ergebnisse erwunscht waren. Wir haben deshalb mit dem Ausbau einer neuen Apparatur¹⁾ begonnen, die gestatten soll, die Zustandsgleichung der Gase und Dampfe hinreichend genau zu bestimmen. Und in aller-nachster Zeit werden wir unsere Angaben einer Nachkorrektur unterziehen; doch sind nur geringfugige anderungen in den Momenten zu erwarten, die auf eine quantitative Diskussion uberhaupt keinen Einflu ausuben.

2. Die Messungen an Wasser- und ethyl-atherdampf.

Bei Wasser und ethylather sind wir schon jetzt in der Lage eine Korrektur unserer fruheren Angaben zu machen, womit wir gleichzeitig die angegebenen Werte auf ihre Genauigkeit prufen konnen. Fur Wasserdampf besitzen wir genugende Angaben (s. Hutte I) um den genauen Temperaturgang des Druckes fur eine konstante Dichte anzugeben. Die von uns veroeffentlichten dielektrischen Messungen an Wasserdampf sind deshalb bereits bei Temperaturen und Drucken erfolgt, die ein und derselben konstanten Dichte entsprechen. In dieser Hinsicht bedurfen unsere Angaben also keiner Korrektur. Da aber $\epsilon - 1$ auf 1 Promille genau gemessen und bereits schon an der dritten Stelle nach dem Komma beginnt, ist es angebracht fur Wasser eine etwas veranderte neue Tabelle zu geben, die der Genauigkeit der dielektrischen Messung Rechnung tragt, indem die Molekularpolarisation nicht mehr durch die vereinfachte Formel

$$P = \frac{\epsilon - 1}{3} \frac{M}{Q},$$

sondern durch die genaue Definitionsformel

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{Q}$$

berechnet wird.

¹⁾ Siehe auch Diss. Steiger, Zurich, erscheint in der Physik. Zeitschr.

Die von Beattie¹⁾ ausgefuhrten genauen Zustandsmessungen an ethylather geben uns die Moglichkeit den von uns gefundenen Temperaturgang des Druckes von ethylather zu uberprufen. Dazu benutzen wir seine fur ethylather vorgeschlagene Zustandsgleichung (in der Form von Keyes²⁾), da sie bei groeren spezifischen Volumina sehr genaue Werte zu geben vermag. Zudem werden die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Werten fur groere spezifische Volumen unabhangig von der Dichte. Deshalb durfen wir die von Beattie angegebene Zustandsgleichung ohne weiteres heranziehen, um die unsern Versuchsbedingungen zugehorige Dichte zu berechnen, wobei fur alle Temperaturen sich derselbe Wert der Dichte ergeben sollte³⁾.

In den folgenden beiden Tabellen I und II sind die in obigem Sinne korrigierten Angaben enthalten: In der ersten Kolonne steht die absolute Temperatur, in der zweiten deren reziproker Wert und in der dritten Kolonne der bei der dielektrischen Messung verwendete Druck in cm/Hg. Dann folgen in der vierten Kolonne die zugehorigen Dichten bzw. Mol-Volumen und in der funften Kolonne die mit 10^5 vervielfachte gemessene Suszeptibilitat $\epsilon - 1$. Die letzte Kolonne zeigt endlich die aus den aufgefuhrten Daten berechnete Molekularpolarisation.

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{Q} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} v. \quad (1)$$

Die nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Konstanten A und B der Debyeschen Gleichung fur die Molekularpolarisation

$$P = \frac{4\pi}{3} N \left(a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = A + B \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

(N = Loschmidtsche Zahl) sind den Tabellen unten beigegefugt, sowie der mittlere quadratische Fehler f_P und der nach dem Gauss'schen Ansatz sich ergebende, mittlere Fehler in A und B . Sodann ist jeder Tabelle noch das aus der Konstanten B berechnete, elektrische Moment μ beigegeben.

1) J. A. Beattie, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 342, 1924. loc. cit.

2) Keyes, Proc. Nat. Acad. Science **3**, 323, 1917.

3) Bridgmann und Beattie, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1665, 1927; **50**, 3153, 1928 haben kurzlich eine neue Form der Zustandsgleichung fur Gase und Dampfe vorgeschlagen und auf Grund der bis heute vorliegenden Messungen die Konstanten der Gleichung fur 10 verschiedene Gase angegeben. Nach dieser Gleichung berechnet, ergeben sich bei unsern Mebedingungen fur ather genau die gleichen Werte der Dichte wie nach der fruheren Gleichung.

Tabelle I.
Wasserdampf.

T	$\frac{10^3}{T}$	p_{cmHg}	v_{cm^3}	$(\epsilon-1) \cdot 10^5$	P
393,0	2,544 ₅	56,49	43090	400,2 ₀	(57,40)
423,0	2,364 ₀	60,93		371,6 ₇	53,32
453,0	2,207 ₅	65,34		348,8	50,04
483,0	2,070 ₄	69,75		328,7 ₃	47,17

$$A = 3,756 \quad f_A = 0,053 \quad f_P = 0,005$$

$$B = 20967 \quad f_B = 25$$

$$\mu = 1,842 \pm 0,008 \cdot 10^{-18}$$

(Für die Bestimmung von A und B sind bei Wasserdampf nur die Meßresultate der drei höheren Temperaturen verwendet worden, da der Wert von P für die Temperatur 393,0 etwas außerhalb der durch die drei anderen Werte gezogenen Graden zu liegen kommt. Wir erklären es durch die auch schon von andern Beobachtern konstatierte beginnende Assoziation der Wassermolekeln bei tieferer Temperatur. Der Wert von P für 393 ist deshalb in der Tabelle in Klammer gesetzt.)

Tabelle II.
Äthyläther.

T	$\frac{10^3}{T}$	p_{cmHg}	v_{cm^3}	$(\epsilon-1) \cdot 10^5$	P
313,0	3,194 ₉	60,26	31610	495,0	52,07
353,0	2,832 ₉	68,67	31420	470,0	49,15
393,0	2,544 ₅	77,02	31290	450,7	46,95
433,0	2,309 ₅	85,26	31230	431,0	44,81

$$A = 26,141 \quad f_A = 0,49 \quad f_P = 0,12$$

$$B = 8125 \quad f_B = 178$$

$$\mu = 1,146 \pm 0,012 \cdot 10^{-18}$$

Der neue genauere Wert für das Moment des Wassermoleküls weicht natürlich nur unmerklich vom früheren von uns angegebenen Werte ab. Nach einer älteren, weniger genauen Methode fand Jona¹⁾ $1,87 \cdot 10^{-18}$, während Stuart²⁾ aus den Messungen von Zahn³⁾ an Wasserdampf bei ganz niedrigen Drucken $\mu = 1,82 \pm 0,09$ folgert; dagegen $1,79 \pm 0,05$ bei Verwendung von nur einer Messung bei $t = 29,6^\circ$ unter Abschätzung des ultraroten Beitrages. Williams⁴⁾ findet auf Grund seiner Messungen an in Benzol gelöstem Wasser $1,7 \pm 0,06 \cdot 10^{-18}$; infolge der außerordentlich geringen Löslichkeit von Wasser in Benzol ist nach dem in der Einleitung Ausgesagten die Genauigkeit wohl wesentlich kleiner.

1) M. Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 15, 1919.

2) loc. cit.

3) C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 320, 1926.4) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 683, 1928.

Wie Tabelle II zeigt, ergibt sich für Äthyläther eine Änderung der Dichte von ungefähr 2 Proz. über dem ganzen Temperaturbereich, was einen etwas veränderten Wert des elektrischen Momentes zur Folge hat. Der neue Wert des Momentes ist etwas größer als der frühere und stimmt mit jenem von Stuart und Fuchs fast vollständig überein. Andere Messungen an Äthyläther liegen nicht vor, außer Messungen an verdünnten Lösungen; diese ergeben alle ungefähr denselben Wert $\mu = 1,21 \cdot 10^{-18}$. Der Unterschied beruht zur Hauptsache auf der Vernachlässigung des Ultrarotbeitrages (siehe Abschnitt 3).

Wie ersichtlich bringt die an den beiden Substanzen durchgeführte Korrektur keine Änderung in die Diskussion über die Größe der gefundenen Momente; es wird nur die Genauigkeit präzisiert. Wir werden aber dennoch am Schlusse dieser Arbeit den Zusammenhang zwischen Moment und Struktur noch kurz erörtern, doch soll vorerst eine andere Erscheinung, die ihrerseits wiederum erlaubt über die Genauigkeit der Meßmethoden etwas auszusagen, näher betrachtet werden.

Es dürfte vielleicht noch angebracht sein, zu betonen, daß der Temperaturverlauf der Molekularpolarisation keine Auffälligkeiten zeigt, die auf einen von Jung und Schleede¹⁾ vermuteten Effekt hindeuten würden, obschon gerade Äther für eine temperaturempfindliche asymmetrische Radikalschwingung prädestiniert wäre.

3. Ultrarotglied der Molekularpolarisation.

Bekanntlich kann nach der Theorie der Dispersion, wenn sich in der Nachbarschaft keine Eigenschwingung befindet, für die Refraktion

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \frac{e_k^2 m_k}{\omega_k^2 - \omega^2} \quad (3)$$

geschrieben werden²⁾. Darin bedeuten ϵ bzw. n die Dielektrizitätskonstante bzw. den Brechungsindex für die Kreisfrequenz ω ; ω_k die Eigenschwingungen, N_k die Anzahl der schwingungsfähigen Ionen und Elektronen k ter Gattung pro Volumeneinheit und e_k bzw. m_k deren Ladung bzw. Masse. Führen wir in Gleichung (3) die Größen z_k ein, die angeben, wieviel schwingungsfähige Ionen durchschnittlich auf ein Atom kommen, und setzen wir nachher noch zur Ab-

1) C. Jung und A. Schleede, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 207, 1929.2) Siehe Försterling, Lehrbuch der Optik 1929, p. 91, Formel 84a, wobei $\omega\omega'$ gegenüber $\omega_k^2 - \omega^2$ vernachlässigt werden kann.

kurzung

$$C_h = z_h \frac{e_h^2}{m_h}, \quad (4)$$

so geht schlielich (3) uber in die fur uns zweckmaigere Form¹⁾

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \sum \frac{C_h}{\omega_h^2 - \omega^2}, \quad (5)$$

worin nun wieder N die Loschmidt'sche Zahl und P die Molekularrefraktion bzw. Polarisation bedeuten. Ist der in Frage kommende Stoff vollkommen durchsichtig, besitzt er, mit andern Worten, im sichtbaren Gebiet keine Eigenfrequenzen, so konnen wir (5) in zwei Teile zerlegen

$$P = P_v + P_r, \quad (6)$$

wo in

$$P_v = \frac{4\pi}{3} N \sum_{\text{vio}} \frac{C_h}{\omega_h^2 - \omega^2} \quad (7a)$$

die Summe nur uber die ultravioletten und in

$$P_r = \frac{4\pi}{3} N \sum_{\text{rot}} \frac{C_h}{\omega_h^2 - \omega^2} \quad (7b)$$

die Summe nur uber die ultraroten Eigenschwingungen zu erstrecken ist. Da bei den ultravioletten Schwingungen die Elektronen die schwingenden Partikel sind, wird P_v gewohnlich als die Elektronenpolarisation bezeichnet. Analog nennt man P_r die Atompolarisation, weil hier Atome und ganze Molekulteile an der Schwingung beteiligt sein konnen.

Gehen wir uber zur Frequenz Null, so geht P uber in das temperaturunabhangige Glied A der statischen Molekularpolarisation und wir haben

$$A = A_v + A_r, \quad (6')$$

wo nun

$$A_v = \frac{4\pi}{3} N \sum_{\text{vio}} \frac{C_h}{\omega_h^2}, \quad A_r = \frac{4\pi}{3} N \sum_{\text{rot}} \frac{C_h}{\omega_h^2} \quad (7a') \text{ bzw. } (7b')$$

die Grenzwerte von P_v bzw. P_r fur $\omega = 0$ darstellen. Diese Grenzwerte A_v und A_r bezeichnen wir als die Ultraviolett- bzw. Ultrarotglieder der statischen Molekularpolarisation. Waren die Vorgange im Innern einer Molekel vollstandig abgeklart, so mute mit (4) und (7') eine Berechnung von A_v und A_r grundsatzlich moglich sein. Doch schon bei der Berechnung von A_v stot man auf erhebliche Schwierigkeiten und bei A_r

1) Fur die meisten in Frage kommenden Gase und Dampfe ist n nur wenig verschieden von 1. Deshalb darf im Gegensatz zur statischen Dielektrizitatskonstanten vereinfacht gesetzt werden

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{2}{3} (n - 1) \frac{M}{\rho}.$$

Fur die theoretische Erorterung ist der vollstandige Ausdruck vorzuziehen.

ist sie praktisch so gut wie unmoglich, da uber die bei der Schwingung beteiligten Ladungen und Massen nichts naheres ausgesagt werden kann. Bei ganz einfachen heteropolaren Molekeln gelingt es unter Umstanden, eine Abschatzung von A_r zu geben, weil vermutet werden kann, da der Hauptteil von A_r in einer Schwingung des permanenten Dipols, mit welchem diese Molekeln naturgema ausgerustet sind, besteht.

Wir haben aber die Moglichkeit A_v auf dem Wege einer Extrapolation zu bestimmen. Ist der Einflu der ultraroten Eigenschwingungen noch sehr gering, so kann die Molekularrefraktion P direkt gleich gesetzt werden der Elektronenpolarisation P_v oder also

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = P_v = \frac{4\pi}{3} N \sum_{\text{vio}} \frac{C_h}{\omega_h^2 - \omega^2}. \quad (8)$$

Kennen wir daher den Verlauf der normalen Dispersion uber das sichtbare Gebiet, so konnen wir durch eine Extrapolation der Kurve auf $\omega = 0$ den Wert von A_v angenahert finden. In den meisten Fallen ist es moglich, den Einflu der ultravioletten Eigenschwingungen auf die Dispersion mit einer einzigen modifizierten ultravioletten Eigenfrequenz ω_0 mit genugender Genauigkeit wiederzugeben. Wir schreiben dann

$$P_v = \frac{C}{\omega_0^2 - \omega^2}.$$

In diesem Falle genugt fur die Extrapolation die Kenntnis des Brechungsindex fur zwei verschiedene Wellenlangen. Eine eingliedrige Dispersionsformel ist fur unsern Zweck auch vollstandig hinreichend, da die Extrapolation sowieso nur eine ganz geringfugige anderung der Molekularrefraktion darstellt. Ist eine zweigliedrige Formel, wie bei den Halogenwasserstoffen vorhanden, so werden wir uns derer bedienen (s. Funote 2, S. 312 u. f.). Bei Gasen¹⁾, die hier einzig in Betracht kommen, sind meistens nur sparliche Angaben uber die Dispersion zu finden. Oft ist der Brechungsindex nur fur eine einzige Wellenlange bekannt und daher eine Extrapolation uberhaupt unmoglich. In diesem Falle wird am besten der Wert der Molekularrefraktion fur die betreffende Wellenlange direkt als A_v angesprochen. Die ubernahme eines extrapolierten Wertes aus dem flussigen Zustand des Stoffes konnte einen groeren Fehler in sich schließen, als der Verzicht auf die Extrapolation. Dazu bestehen noch die in

1) Bei Darstellung mit nur einer ultravioletten Eigenfrequenz durfen wir bei Gasen ($n \sim 1$) fur die Extrapolation auch von einer noch weitergehenden Vereinfachung Gebrauch machen und setzen ($\lambda =$ Wellenlange)

$$n - 1 = \frac{C'}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} = a + \beta \frac{1}{\lambda^2}$$

der Einleitung vorgebrachten Bedenken; die Ramanschen Vorschläge über das innere Feld, können auch hier sich nützlich erweisen.

Ist A_0 auf diese Weise bestimmt und die Konstante A aus dem Temperaturverhalten der statischen Molekularpolarisation bekannt, so haben wir damit auch den Wert des Ultrarotgliedes A_r ermittelt. Da aber A_r gewöhnlich klein ist gegenüber A_0 und durch eine Differenzbildung gefunden wird, so müssen die Angaben über A_0 und A notwendigerweise auf ihre Genauigkeit geprüft werden. In der Literatur ist in letzter Zeit öfters erwähnt worden (u. a. auch in Errera, „Polarisation diélectrique“), daß zwischen den gefundenen Werten von A_r keine Gesetzmäßigkeiten festzustellen seien. Das ist auch ohne weiteres verständlich und nur auf die geringe Genauigkeit der einzelnen Angaben zurückzuführen. (Meistens handelt es sich um Beobachtungen an Flüssigkeiten). So lange nicht genaue Messungen über den Temperatureffekt der Dielektrizitätskonstanten und die Dispersion vorliegen, ist an einen quantitativen Vergleich der gefundenen Ultrarotglieder nicht zu denken. Die von Smyth und Morgan¹⁾ durch ihre sorgfältigen Messungen des Temperatureffektes der Dielektrizitätskonstanten an verdünnten Lösungen erhaltenen Resultate scheinen zwar schon in bestimmter Richtung zu zeigen, doch die von Smyth, Zahn und Miles²⁾ ausgeführten Mes-

1) C. T. Smyth und S. O. Morgan, Amer. Chem. Soc. **50**, II, 1547, 1928, finden für A_r folgende Werte: C_6H_{14} 0,6; $CHCl_3$ 5,8; C_6H_5Cl 3,3; C_2H_5Br (11) (der letztere Wert ist nicht besonders zuverlässig).

2) C. T. Smyth und C. T. Zahn, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2501, 1925 (Messungen an C_2H_2 ; C_2H_4 und C_2H_6); C. T. Zahn und J. B. Miles, Phys. Rev. **32**, 497, 1928 (Messungen an CS_2 ; H_2S); J. B. Miles, Phys. Rev. **34**, 964, 1929 (Messungen an dampfförmigen einfachen Alkoholen).

Ich habe versucht die dielektrischen Messungen von Zahn, Phys. Rev. **27**, 455, 1926, an den Halogenwasserstoffen für eine Bestimmung des Ultrarotgliedes zu verwerten. Mit der Methode der kleinsten Quadrate erhält man aus den zitierten Messungen die in Tabelle IIIa aufgeführten Konstanten A und B . K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **81**, 637, 1926, berechnete auf Grund der Dispersionsmessungen von C. und M. Cuthbertson für HCl , HBr und HJ eine zweigliedrige Dispersionsformel; diese gestattet ausnahmsweise eine genaue Extrapolation der Molekularrefraktion. Die gefundenen extrapolierten Werte A_r sind in der vierten Kolonne der Tabelle gegeben. In der fünften Kolonne folgt der aus der Differenz $A - A_0$ sich ergebende Wert des Ultrarotanteils A_r .

Tabelle IIIa.

Substanz	A	B	A_0	$A_r = A - A_0$	$A_r(\text{theoret.})$
HCl	7,80	6609	6,46	1,34	0,41
HBr	9,00	3874	8,78	0,22	0,50
HJ	14,55	722	13,01	1,54	—

sungen des Temperaturverhaltens der Dielektrizitätskonstanten von Gasen lassen wiederum keine Diskussion zu. Da bei diesen Messungen die Dichte nur mit der Van der Waalsschen Näherung gerechnet wurde, wird hierin der Grund für das Versagen eines quantitativen Vergleichs der Beträge von A_r zu suchen sein.

Wir können bei diesen einfachen Molekeln einmal versuchen, eine Berechnung von A_r mit Hilfe der ultraroten Eigenschwingungen vorzunehmen. Nach C. Hettner, Zeitschr. f. Phys. **1**, 345, 1920, müssen die an HCl und HBr (Messungen von Imes, Astrophys. Journ. **20**, 251, 1919 und J. B. Brinsmade und E. C. Kemble, Proc. Nat. Acad. Wash. **3**, 420, 1918) beobachteten, an zwei Stellen auftretenden ultraroten Absorptionsbanden als Grundschiwingung und eine sich als Abweichung vom quasi-elastischen Kraftgesetz ergebende erste Oberschiwingung aufgefaßt werden, wobei die Grundschiwingung sich durch ihre viel stärkere Intensität auszeichnet. Die Hauptbanden liegen für HCl bei $\lambda = 3,46 \mu$, für HBr bei $\lambda = 3,91 \mu$.

Betrachten wir die Halogenwasserstoffe als Ionenverbindungen — neuere quantentheoretische Überlegungen über die bei den Halogenwasserstoffen auftretenden Austauschkräfte scheinen zwar eher für eine homöopolare Bindung zu sprechen, wenigstens für HBr und HJ (siehe u. a. das Referat von F. London in den „Leipziger Vorträgen 1928“) — so werden wir die Grundschiwingung als Schwiwing der beiden Ionen gegeneinander aufzufassen haben, wobei als schwingende Masse die reduzierte Masse beider Ionen und als die bei der Schwiwing beteiligte Ladung, die Ladung eines Elektrons zu nehmen ist. Bei nur einer einzigen ultraroten Eigenschwiwing ω_1 folgt aus (4) und (7b) für A_r

$$A_r = \frac{4\pi}{3} N z^2 \frac{e^2}{m \omega_1^2}$$

Nach obiger Aussage ist für z eins zu setzen und für e die Elementarladung. Da aber die für A_r gegebene Gleichung gemäß der Ableitung der Dispersionsformel (3), nur für ein isotropes Medium gilt, so ist für Hantelmolekeln, wie sie die Halogenwasserstoffe darstellen mit nur einer Polarisierbarkeit in einer Richtung, die rechte Seite der obigen Formel für A_r noch mit dem Faktor $1/3$, der sich naturgemäß aus der Mittelung des Feldes über alle Lagen einer Molekel ergibt, zu multiplizieren. Damit erhalten wir schließlich, indem wir noch für die reduzierte Masse setzen

$$\frac{1}{m} = N \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

(M_1 und M_2 die Molekulargewichte der Ionen) für das Ultrarotglied der Molekularpolarisation

$$A_r = \frac{4\pi}{9} N^2 \frac{e^2}{\omega_1^2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

oder bei Vernachlässigung von $\frac{1}{M_2}$ gegenüber $\frac{1}{M_1}$ (Wasserstoffion $M_1 = 1$)

$$A_r = \frac{4\pi}{9} N^2 \frac{e^2}{\omega_1^2}$$

Die aus den bereits gegebenen Daten für HCl und HBr nach dieser Formel berechneten Werte von A_r sind ebenfalls in der erwähnten Tabelle IIIa letzte

Durch die von C. und M. Cuthbertson¹⁾ auerst sorgfaltig ausgefuhrten Dispersionsmessungen ist fur Wasserdampf eine genauere Extrapolation von $P = P_v$ moglich. Fur diese Extrapolation benutzen wir am besten die von ihnen gegebene eingliedrige Dispersionsformel

$$n_0 - 1 = \frac{2,62707 \cdot 10^{27}}{10697 \cdot 10^{27} - \nu^2} \quad (a)$$

Darin bedeutet n_0 „den auf die Dichte von Wasserstoff bei 0° und 76 cm Hg reduzierten gemessenen Brechungsindex multipliziert mit dem Verhaltnis der Molekulargewichte von Wasser und Wasserstoff“, mit andern Worten, wir konnen fur n_0 schreiben

$$n_0 - 1 = \frac{1}{\nu_0'} (n_{\text{gem}} - 1) \frac{M}{\varrho}, \quad (b)$$

wo ν_0' das Molvolumen von Wasserstoff bei 0° und 67 cm Hg ($\nu_0' = 22428,8 \text{ cm}^3$) ist. Der sehr kleine Wert von $n - 1$ erlaubt die Verwendung der vereinfachten Formel

$$P = \frac{2}{3} (n_{\text{gem}} - 1) \frac{M}{\varrho} \quad (c)$$

ohne Einbue an Genauigkeit. Zusammen mit der Gleichung (b) und dem Wert fur ν_0' , finden wir fur die Molekularrefraktion oder Elektronenpolarisation

$$P = 14953 (n_0 - 1). \quad (d)$$

Setzen wir in (a) $\nu = 0$, so erhalten wir ($n_0 - 1$) extrapoliert = 0,0002456. (Um zu zeigen wie verhaltnismaig wenig die Extrapolation ausmacht, entnehmen wir fur den Vergleich den Messungen von C. und M. Cuthbertson die folgenden beiden Werte: $n_0 = 1,0002550$ fur $\lambda = 0,4800 \mu$; $n_0 = 1,0002503$ fur $\lambda = 0,6708 \mu$.) Der gefundene Wert fur ($n_0 - 1$) extrapol. schlielich in (c) eingesetzt, ergibt fur das gesuchte Ultraviolettglied der Molekularpolarisation $A = 3,672$.

Fur ethylatherdampf liegen die Verhaltnisse weniger gunstig; hier stehen uns blo die alteren,

Kolonne) unter A_r (theoret.) aufgefuhrt. Nach allem Ausgesagten durfen diese Werte wenigstens als eine Naherung angesehen werden.

Ein Vergleich der in der Tabelle IIIa aufgefuhrten Werte zeigt deutlich, da die Genauigkeit der Zahnschen Messungen noch nicht hinreicht, um eine Fixierung des ultraroten Anteils vorzunehmen. Wie im Text erwahnt, wird dies zusammenhangen mit den noch zu wenig prazisen Angaben uber die bei der Messung verwendeten Dichten. So konnen selbstverstandlich die gefundenen Werte von A_r mit den Werten A_r (theoret.) nicht naher verglichen werden.

1) C. und M. Cuthbertson, Phil. Trans. London A 213, 1, 1913.

bei nur zwei Wellenlangen ausgefuhrten Messungen von Lorenz¹⁾ mit den Werten:

$$n = 1,001521 \text{ fur } \lambda = 0,589 \mu$$

$$n = 1,001514 \text{ fur } \lambda = 0,671 \mu$$

zur Verfugung. n bedeutet den auf 0° und 76 cm Hg mit dem gewohnlichen Gasgesetz reduzierten Brechungsindex. Vollzieht man die Extrapolation in der Darstellung $n - 1 = \alpha + \beta \frac{1}{\lambda^2}$,

so findet man mit den beiden angegebenen Werten ($n - 1$) extrapoliert = 0,001489. Und mit dem zugehorigen Molvolumen erhalten wir schlielich fur $A_v = 21,67$. Dieser Wert kann begreiflicherweise nicht mehr dieselbe Genauigkeit beanspruchen, wie derjenige von Wasser, schon wegen der Verwendung des Gasgesetzes; wir konnen sie auf etwa $\pm 0,5$ ansetzen.

In der folgenden Tabelle III sind die gefundenen Werte A , B , A_v und der aus der Differenz $A - A_v$ sich ergebende Ultrarotanteil A_r fur Wasser und ethylather zusammengestellt. Fur A_r ist zudem die ungefahre Fehlergrenze beigefugt.

Tabelle IIIb.

Substanz	A	B	A_v	$A_r = A - A_v$
Wasser . . .	3,756	20967	3,672	0,084 $\pm$ 0,06
ethylather . .	26,141	8125	21,67	4,47 $\pm$ 1,00

Wie wir beim Wasserdampf sehen, ist auf dem beschrittenen Wege die genaue Bestimmung von kleinen Ultrarotgliedern A_r sehr schwierig. Eine Berechnung aus den ultraroten Eigenschwingungen, ahnlich wie fur die Halogenwasserstoffe im Index, lat sich kaum mehr machen, da wir nicht wissen, wie wir die vorgefundenen Grundschrwingungen bei H_2O schwingungstechnisch zu interpretieren haben. Die sehr schwachen Intensitaten, die man bei den ultraroten Absorptionsbanden an Wasserdampf findet, deuten allerdings auf ein kleines Ultrarotglied.

Das verhaltnismaig groe Ultrarotglied²⁾ bei ethylather ist ohne weiteres aus der viel groeren Zahl schwingungsfahiger Partikel zu verstehen. Solange nicht mehr genaue Messungen in der Literatur vorliegen, ist jede weitere Diskussion uberflussig. Die von mir und Steiger veroffentlichten Arbeiten und auch jene von Stuart, in denen eine Bestimmung von $A_r = A - A_v$ versucht wurde, scheinen zwar bereits auf einen Zusammenhang zwischen der Groe des Molekuls,

1) L. Lorenz, Wied. Ann. 11, 70, 1880 cit. L. B.

2) Stuart findet ungefahr denselben Wert fur A_r , namlich $3,9 \pm 1,5$.

dem elektrischen Momente und dem Ultrarotglied hinzudeuten. Es müssen aber in erster Linie die in dieser Notiz erwähnten Korrekturen durchgeführt werden, bis Näheres ausgesagt werden kann.

Die für Wasser und Äthyläther erhaltenen vernünftigen Beträge von A_p stützen umgekehrt die Aussagen über die Genauigkeit der elektrischen Messungen bzw. der angegebenen elektrischen Momente.

4. Struktur der Wasser- und Äthermolekel.

Abschließend soll noch kurz auf eine Diskussion der elektrischen Momente eingegangen werden. Wie bereits erwähnt, haben die oben ausgeführten Korrekturen auf frühere quantitative Betrachtungen keinen weiteren Einfluß. Sie bedeuten lediglich eine genaue Fixierung der Größe der Momente. Dies gilt in erster Linie für das Wassermolekül, dem wir, wie dem Äthermolekül, wegen der Existenz eines elektrischen Momentes, eine dreieckförmige (gleichschenklige) Struktur zuordnen. Daß ein gestrecktes asymmetrisches Modell für das Wassermolekül nicht in Frage kommt, ist schon von Hund¹⁾ gezeigt worden. Die von Eucken²⁾ aus den ultraroten Banden berechneten Trägheitsmomente ergeben für den Winkel an der Spitze (*O*-Atom) zwei Lösungen: eine erste von etwa 60° und eine zweite von etwa 110° , wobei wir der zweiten Lösung die größere Wahrscheinlichkeit zuordnen. Die benutzten Trägheitsmomente werden von Eucken³⁾ nicht mehr gestützt, da sie einer Neuberechnung mit den Mitteln der modernen Quantentheorie bedürfen. Da aber keine wesentliche Änderung zu erwarten ist, können wir den gefundenen Winkel an der Spitze beim *O*-Atom wenigstens als einen genäherten Wert ansehen.

Aus den schon früher veröffentlichten Messungen von Sänger und Steiger und jenen von Stuart, geht hervor, daß der Übergang von Methyl- und Äthyläther von einer Abnahme des elektrischen Momentes begleitet ist. Für das Moment von Propyläther finden die beiden ersten erwähnten Verfasser $0,89 \cdot 10^{-18}$, also eine nochmalige und sehr beträchtliche Abnahme. Immerhin muß an Propyläther noch die oben verlangte Nachprüfung der Zustandsgleichung gemacht werden; sie wird jedoch kaum eine nennens-

werte Änderung mit sich bringen¹⁾. Wie schon gesagt, verlangt die Existenz eines elektrischen Momentes eine dreieckförmige Struktur des Äthermoleküls. Die geschilderte Annahme des elektrischen Momentes beim Übergang von Methyl- zu Äthyl-, bzw. von Äthyl- zu Propyläther können wir am einfachsten durch eine Öffnung des Winkels an der Spitze beim *O*-Atom erklären; die Änderung des Winkels ist dabei in Zusammenhang mit einer Änderung der Polarisierung der Alkyl- und des Mittelatoms zu bringen. Fassen wir — abgesehen von den Bedenken, die dagegen bestehen — das Äthermolekül als eine Art Ionenverbindung auf, wobei wir die Ionen als undurchdringbare, aber polarisierbare Kugeln (*O*-Ion mit der Ladung $-2e$ und der Polarisierbarkeit α_1 ; Alkylion mit der Ladung $+e$ und der Polarisierbarkeit α_2 ; a = Abstand des *O*-Ions von den *H*-Ionen) uns denken, so zeigt eine einfache Rechnung bei Vernachlässigung der Wechselwirkung der induzierten Dipole²⁾, daß nur dann der Winkel am Sauerstoffion von einem gesteckten verschieden, mit andern Worten, das Molekül ein gewinkeltes sein kann, wenn der Ungleichung

$$\frac{\alpha_1}{a^3} > \frac{3}{16} \frac{\alpha_2}{a^3} + \frac{1}{8}$$

genügt wird. Diese Ungleichung sagt aber aus, daß, wenn wir die Polarisierbarkeit des Alkylions vergrößern — und das tun wir bei einem Übergang vom Methyl- zum Äthyl-, bzw. vom Äthyl- zum Propylradikal — so verschlechtern wir damit die Stabilitätsbedingungen für ein gewinkeltes Modell, d. h. wir dürfen annehmen, daß bei einem Übergang zu höheren Radikalen eine schwache Öffnung des Winkels eintritt.

Die ganze Betrachtungsweise kann nur als grobe Näherung gelten. So haben wir u. a. auch über die auftretenden Austauschkräfte nichts ausgesagt, sie sogar zu umgehen versucht, indem wir die Ionen mit undurchdringbaren Kugelflächen ausgerüstet haben. Vom chemischen Standpunkt aus bestehen schwerwiegende Bedenken gegen die Annahme nichtvorgezeichneter

1) J. B. Miles (loc. cit.) findet an den einfachen Alkoholen bei höheren Radikalen ebenfalls eine Abnahme des Momentes, da aber die Dichtebestimmung nur mit der Van der Waals'schen Korrektur erfolgte, glaube ich, daß ein quantitativer Vergleich der gefundenen, wenig voneinander verschiedenen Momente nicht zulässig ist.

2) Die Rechnung folgt im Prinzip dem von F. Hund (loc. cit.) am Wassermolekül eingeschlagenen Weg. Die Vernachlässigung der Wechselwirkung der Dipole darf im Hinblick auf die verhältnismäßig großen Ionenabstände entschuldigt werden. Die Berücksichtigung würde die Rechnung nur ungemein verwickeln, ohne irgendwelche neue Folgerungen zu zeitigen.

1) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. 31, 81, 1925; 32, 1, 1925.

2) A. Eucken, Jahrb. d. Radioakt. und Elektr. 16, 408, 1920.

3) A. Eucken und Meyer, Physik. Zeitschr. 30, 1929, S. 400.

Valenzwinkel. Weissberger und Sängewald¹⁾ haben deshalb eine anderweitige Streckung des Äthermolekülmodells versucht, durch Annahme, daß bei der Vergrößerung des Alkylradikals eine Verdrängung der verschiedenen Alkylgruppen untereinander eintrete. Sie stützen sich dabei auf die Tatsache, daß bei den Hydrochinon-Dialkyläthern — bei welchen an Stelle des O-Atoms der Benzolring steht — die Abnahme des elektrischen Momentes beim Übergang zu größeren Alkylradikalen nur eine ganz geringfügige, kaum angedeutete ist. Allerdings könnte diese Erscheinung auch dann noch erklärt werden, wenn unsere Betrachtungsweise am Äthermolekülmodell vollständig zu Recht besteht. So unvollkommen sie auch sein mag, so dürfen wir ihr vielleicht doch entnehmen, daß beim Übergang vom Methyl- zum Äthyl- und vom Äthyl- zum Propylradikal eine leichte Öffnung des Winkels stattfindet. Endgültige Entscheidungen werden aber erst durch genaue Messungen des Kerr-Effektes an den in Frage stehenden Dämpfen zu erwarten sein²⁾.

Zusammenfassend können wir aussagen:

1. Messungen des Temperaturverhaltens der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen können nur für eine genaue Bestimmung des elektrischen Momentes und des temperaturunabhängigen Gliedes der statischen Molekularpolarisation herangezogen werden, wenn sie begleitet sind von entsprechend genauen Messungen der Zustandsgrößen.
2. Die genau umschriebenen Werte der elektrischen Momente von Wasser und Äthyläther sind: Wasser $\mu = 1,842 \pm 0,008$ und Äthyläther $\mu = 1,146 \pm 0,012$.
3. Die bis heute bekannten Ultrarotglieder der Molekularpolarisation lassen infolge ihrer Unsicherheit noch keinen quantitativen Vergleich zu. Für Wasser und Äthyläther ist eine genauere Angabe des Ultrarotanteils möglich.

1) A. Weissberger und R. Sängewald, loc. cit.

2) H. A. Stuart, Physik. Zeitschr. **31**, 80, 1930 versucht den Gang des Momentes bei den Äthern zu erklären, indem er an den von der Chemie geforderten, vorgezeichneten Valenzwinkel (120° am C-Atom) festhält, aber annimmt, daß die freie Drehbarkeit durch elektrische An- und Abstoßungskräfte eingeschränkt wird. In Wirklichkeit werden alle erwähnten Faktoren zusammenspielen.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 10. Februar 1930.)

Ein neues Hochspannungselektrometer.

(Erste Mitteilung.)

Von Theodor Wulf.

Mit Tafel II.

Die mannigfaltige Verwendungsfähigkeit des Universalelektroskops legte schon vor längerer Zeit den Gedanken nahe, es auch als Präzisionsinstrument auszubauen. Allein die Erwägung, daß man damit im günstigsten Falle nur dasselbe erreiche, was man in den Zwei- und Einfadenelektrometern schon besitzt, ließ von der Ausführung des Gedankens Abstand nehmen. Indes zeigt sich nun eine Verwendungsmöglichkeit zu Aufgaben, die in neuerer Zeit beständig an Bedeutung gewinnen, die aber den Fadenelektrometern in ihrer bisherigen Form unerreichbar waren, die Messung sehr hoher Spannungen.

Der Grundgedanke ist folgender. Fig. 1 zeigt noch einmal die wesentlichen Teile des Universalelektroskops, den elastisch gespannten Faden F mit seinem Träger T und der Influenzplatte P . Da bei der Ladung des Fadens durch Influenz von der Platte P her der Faden sich immer an den Stellen geringster Feldstärke befindet, so kann man ganz beliebig hohe Spannungen bzw. Ladungen dieser Platte ohne Anwendung von Spannungsteilern u. dgl. messen, wenn man nur die Platte weit genug von dem Faden entfernt, und ihr eine solche Form und Umgebung gibt,

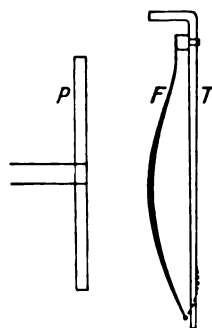


Fig. 1.

daß sie die hohen Spannungen aufnehmen kann. Werden dazu die wesentlichen Teile des Universalelektroskops so weit verfeinert, wie es für eine Präzisionsmessung erforderlich ist, so kommen alle Vorzüge der Fadenelektrometer, ihre schnelle Einstellung, ihre genaue Ablesbarkeit, ihre einfache Aufstellung und Behandlung, ihr weiter Meßbereich und ihre geringe Kapazität ganz unvermindert nun auch der Hochspannungsmessung zugute.

Die Verwendung der Influenzwirkung an sich ist nichts Neues, sie ist im Gegenteil vielleicht das älteste Verfahren zur Messung hoher Span-

nungen. Denn schon im Jahre 1866 hat Gaugain¹⁾, der die hohen Spannungen noch mit der Reibungselektrismaschine erzeugen mußte, dieselben nach einem Influenzverfahren gemessen. Eine mit einem Blättchenelektroskop verbundene Stange wurde einer Platte mit der hohen Spannung genähert. Der Ausschlag des Elektroskops infolge der induzierten Ladung war das Maß für die hohe Spannung. Seitdem sind ähnliche Verfahren mit steigender Vollkommenheit öfters verwendet worden. Da als wesentlicher Teil doch wieder das Fadenelektrometer dient, so sei zunächst kurz beschrieben, in welcher Form es dabei Verwendung findet.

Das Elektrometer.

Um das Universalelektroskop zu einem Präzisionsinstrument umzugestalten, wurden folgende Einrichtungen getroffen. Vor allem mußte eine genauere Ermittlung des Ausschlags angebracht werden. Dazu erwies sich die Messung mit Mikroskop und Okularskala als das Geeignetest. Um die Fadenbewegung durch zu große Annäherung des Objektivs nicht zu stören (worüber im folgenden noch Näheres zu sagen sein wird), wurde ein schwaches Objektiv verwendet. Zeiß *A* erwies sich als gut geeignet. Dagegen konnte das Okular stärker gewählt werden, so daß ein weites Gesichtsfeld mit einer hundertteiligen Skala zur Verfügung stand, deren Abstände so weit waren, daß noch die Zehntel leicht geschätzt werden können.

Dabei zeigte sich aber, daß der Rand des Aluminiumbändchens für die mikroskopische Ablesung doch zu wenig gerade und glatt war, wie

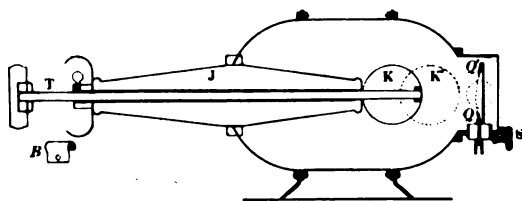


Fig. 2.

auch, daß seine Einstellung nicht den hohen Grad von Bestimmtheit hatte, der für eine Präzisionsmessung erforderlich ist. Es wurde daher wieder der besser abzulesende Wollastondraht verwendet, der mit dem gebogenen Quarzfaden an seinen Träger befestigt ist. Da die Wärmeausdehnung des Fadens und seines Trägers die gleichen sind, bleiben Störungen durch Temperaturschwankungen ausgeschlossen. Wie es schien, kamen gelegentliche kleine Änderungen

der Nullstellung von Verbiegung des Fadens an der Lötstelle her, darum wurde der Faden an beiden Enden durch eine Feder aus Quarzfaden QQ' (Fig. 2) gespannt und dann an einem Ende von da durch ein kurzes ganz locker gespanntes Stückchen des Wollastondrahtes metallisch mit dem Träger verbunden. Dieser Fadenträger ist dann in einem Pfropf aus Bernstein eingesetzt, durch welchen auch die Ladung erfolgt. Auf einem Schlitten mittels Schraube *S* und Gegenfeder kann er seitlich verschoben werden, so daß der Faden im ungeladenen Zustande gerade am Ende der Skala liegt. Dann kann das Mikroskop ohne seitliche Verschiebungsmöglichkeit fest in das Gehäuse eingeschraubt sein, und man hat noch den großen Vorteil, daß auch ein etwa neu eingesetzter Faden immer genau in demselben Abstand von der Influenzkugel und vom Gehäuse sich befindet. Das Mikroskop ist dann nur in der Achsenrichtung durch die übliche Schraubenbewegung zu verschieben zur Scharfeinstellung des Fadens.

Die Fadenspannung. Da die Empfindlichkeit der Fadenelektrometer ganz wesentlich von der Spannung des Fadens abhängt, wurde auch der Gedanke in Erwägung gezogen, die Fadenspannung veränderlich zu machen. Es gelang bei einem Versuchsgerät die Spannung so weit zu verändern, daß der Faden einmal schon mit 150 Volt die ganze Skala durchlief und bei größter Spannung erst mit 1200 Volt. Schließlich wurde doch von dieser Einrichtung Abstand genommen. Dafür war weniger der Umstand maßgebend, daß sich bei geringen Fadenspannungen die Abhängigkeit von Neigung und Erschütterungen stärker bemerklich macht, — denn diese könnte man gegebenen Falles leicht ausschalten, — als vielmehr der Umstand, daß dann die Eichbarkeit des Gerätes ausgeschlossen ist. Da die Summe der Meßbereiche bei diesem Gerät so schon ganz außergewöhnlich groß ist, so schien der Preis, mit dem diese neue Erweiterung desselben erkaufte werden mußte, doch zu groß im Verhältnis zu dem Vorteil, den sie gewährt. Es wurde deshalb die Spannbarkeit des Fadens im allgemeinen fallen gelassen. Wenn aber in einem besonderen Falle, darauf höherer Wert gelegt werden sollte, als auf die Eichfähigkeit des ganzen Gerätes, so können solche spannbaren Fäden verwendet werden. Im allgemeinen erhalten jetzt die Fäden eine solche Spannung, daß das ganze Gesichtsfeld mit etwa 800 Volt durchlaufen wird. Wie ein Blick auf die Eichkurve *A* in Fig. 4 zeigt, hat man dann in den Gebieten höherer Ausschläge schon für etwa 4 Volt Spannungszunahme einen Ausschlag von einem ganzen Teilstrich. Da noch Zehntel eines Striches geschätzt werden

1) J. M. Gaugain, Décharge disruptive, *Annales de Chimie et de Physique* 8, 75, 1866.

können und da das Gerät ja vorzugsweise zur Messung hoher Spannungen Verwendung finden soll, so scheint diese Empfindlichkeit den Aufgaben des Gerätes wohl zu entsprechen. Es ist dann auch von Neigungen und Erschütterungen wenig abhängig, so daß sich nur ganz grobe derartige Einflüsse zeigen.

Die Fadenbewegung. Bei der Verwendung des Gerätes zum Registrieren ist es unerlässlich, immer aber sehr wünschenswert, daß sich der Faden, ohne unscharf zu werden, durch das ganze Gesichtsfeld hindurchbewegt. Man wird das dadurch zu erreichen suchen, daß man die Ebene, in welcher der Faden durch seinen Träger gestoßen wird, gut senkrecht richtet zur Achse des Mikroskops; allein der Versuch bestätigt diese Vermutung nicht. Die Fadenebene mußte ganz merklich von dieser Richtung abweichen, und was noch auffälliger war, die Einstellung dieser Ebene mußte eine ganz andere sein, je nachdem mit Abstoßschaltung (Aufladung des Fadens selbst und seines Trägers) oder mit Influenzschaltung (Aufladung der Influenzkugel bei geerdetem Fadenträger) gemessen wurde. Der Faden wurde augenscheinlich auch von den nahen Messingteilen des Mikroskops, also von der Fassung des Objektivs vor allem beeinflusst. Bei Eigenladung des Fadensystems wird auf der inneren Gehäusewand, zu der auch das Mikroskop gehört, eine entgegengesetzte Ladung erzeugt, durch die der Faden an das Mikroskop herangezogen wird. Man muß dann zur Scharfeinstellung weiter weggehen. Bei der Influenzschaltung dagegen gehört auch der geerdete Faden zum inneren Gehäuse, er erhält dieselbe Ladung wie das Mikroskop und wird von ihm abgestoßen. Man muß das Mikroskop mehr nähern. Wenn diese Überlegung richtig ist, so muß man beide Störungen auf einmal dadurch beseitigen können, daß man spiegelbildlich zum Mikroskop auf der anderen Seite des Fadens ebenfalls ein Mikroskoprohr anbringt, gleichweit vom Faden entfernt und mit dem Gehäuse leitend verbunden. Das wird dann in allen Fällen ganz dieselbe Wirkung nur in entgegengesetzter Richtung auf den Faden ausüben und dadurch die Störung ausschalten. Der Versuch zeigte die Richtigkeit dieser Überlegung und führte damit zu einer vollkommenen Kompensation dieser Störung für beide Schaltungen zugleich. Fig. 3 zeigt die Einrichtung in einem wagerechten Schnitt. Dem Mikroskop gegenüber liegt die ganz ähnlich gestaltete Kompensation, sie kann von außen durch Drehen bei G mittels eines Schraubengewindes sehr fein eingestellt werden, bis vollkommene Kompensation erreicht ist.

Im allgemeinen kann die Fadenbewegung aus einem doppelten Grunde aus der Objektebene herausführen, einmal wegen falscher Einstellung des Fadenträgers S, S' Fig. 3 und dann wegen der Einwirkung des Mikroskops bzw. nach Anbringung der Kompensation wegen unrichtiger Einstellung derselben. Die beiden Einflüsse unterscheiden sich dadurch voneinander, daß eine falsche Richtung des Fadenträgers bei allen Schaltungen in demselben Sinne wirkt, und daß

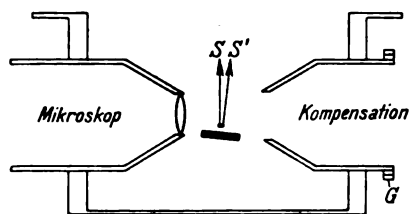


Fig. 3.

die Größe ihrer Wirkung streng linear geht mit dem Ausschlag des Fadens. Der Einfluß des Mikroskops dagegen hat einmal bei der Abstoßschaltung entgegengesetztes Vorzeichen als bei der Influenzschaltung und außerdem geht er mit dem Quadrate der angelegten Spannung, tritt also besonders bei stärkeren Ausschlägen hervor. Da das Verschieben des Mikroskops durch ein Gewinde erfolgt, kann man den Betrag des Verschiebens auch messen durch den Winkel, um welchen man die Schnecke drehen muß, um wieder ein scharfes Bild des Fadens zu erhalten. Man stellt also den Faden bei Teilstrich Null scharf ein, lädt auf, bis der Faden ganz am Ende der Skala steht und wenn man jetzt um den Winkel α° drehen muß, um wieder ein scharfes Fadenbild zu erhalten, so kann man diesen Winkel als Maß betrachten für die Unrichtigkeit der Fadenbewegung. Macht man dasselbe einmal bei Abstoßschaltung und einmal bei Influenzschaltung, so wird im letzteren Falle im allgemeinen eine andere Drehung β° zur Scharfeinstellung erforderlich sein. Sei dann x der in dieser Weise gemessene störende Einfluß einer falschen Fadenebene und y der Einfluß des Mikroskops etwa für den Ausschlag 100, dann ist

$$\begin{aligned} x + y &= a \\ x - y &= b, \end{aligned}$$

woraus man beide Einflüsse gesondert ermitteln kann. Steht z. B. die Fadenebene richtig, was man wenigstens angenähert leicht erreichen kann, indem man nach dem Augenmaß einstellt, so wird $x = 0$ und $y = a = -b$. Man verschiebt die Kompensation solange, bis auch $a = b = 0$ wird. Steht auch die Fadenebene unrichtig, so wird man durch Einstellung der Kompensation

nur $y = 0$ machen können. Es bleibt dann $a = b = x$ für beide Schaltungen unverändert dasselbe. Das ist dann der Einfluß einer falschen Richtung des Trägers und muß durch Drehen des Bernsteinpfropfes verbessert werden. Eine einmal erzielte richtige Stellung der Kompensation und des Fadenträgers bleibt dann für den betreffenden Faden immer bestehen, der Faden bewegt sich fortan bei allen Schaltungen vollkommen scharf durch das ganze Gesichtsfeld¹⁾. Um die richtige Einstellung des Bernsteinkopfes zu erleichtern, ist derselbe mittels zweier nach außen hervortretender Schraubenköpfe, die durch verlängerte Schraubenlöcher der Fassung durchgreifen, drehbar und feststellbar gemacht.

Die Dauer der Einstellung ist je nach der Fadenspannung von der Größenordnung von 0,1 sec. Das bringt es mit sich, daß der Faden Wechselfrequenzen von der üblichen Periode 50/Sec noch mit merklichen Ausschlägen folgt, der Faden ist also mit Wechselfrequenzen nicht zu beobachten. Wenn man solche mit dem Auge feststellen will, so müssen sie erst etwa mit einer Gleichrichterlampe in Gleichspannung verwandelt werden. Wenn man aber eine hinreichend starke Lichtquelle verwendet und die Fadenbewegung auf einer bewegten Platte oder einem Streifen lichtempfindlichen Papiers fallen läßt, so kann man das Gerät innerhalb gewisser Grenzen als Oszillograph benutzen zur Untersuchung schnell verlaufender Spannungsänderungen. Das im einzelnen auseinanderzusetzen, kann hier nicht der Ort sein (vgl. Fig. 6 auf Tafel II).

Die Dämpfung der Fadenbewegung erfolgt ganz vorzugsweise durch die Luft. Bei den meist benutzten Spannungen ist die Dämpfung nahezu die kritische, zwischen der periodischen und aperiodischen, bei ganz jähen Spannungsabfällen, geht der Faden ein wenig über die Ruhelage hinaus und kehrt dann aperiodisch zurück, wie man an den Kurven C und D, Fig. 6 deutlich sehen kann.

Die Ablesung des Ausschlags erfolgt in der Regel in der einfachsten Weise mit dem Auge am Mikroskop, das dürfte auch die schärfste Ablesung sein. Zuweilen aber kann es auch bequemer sein, das Bild des Fadens mit der Skala

1) Ähnliche Störungen treten bei allen Elektrometern mit mikroskopischer Ablesung je nach der Schaltung und Fadenladung auf. Sie wurden auch schon oft bemerkt, wenn auch vielleicht nicht immer richtig erkannt, und meist durch Verschieben der Schneiden zu beheben gesucht. Die Fa. Leybold bringt die Kompensation in Zukunft auch an meinen Einfadenelektrometern an. Sie hat sich die Einrichtung schützen lassen.

auf einer Mattscheibe zu entwerfen. Man benutzt dann eines der kleinen lichtstarken Lämpchen mit Kondensor. Diese Art der Ablesung kann sogar notwendig werden, wenn die Hochspannungsquelle mit keinem Pol geerdet werden kann, man also die Hochspannung des einen Pols am Gehäuse liegen hat. Man stellt dann das ganze Gerät isoliert auf, Lichtquelle und Mattscheibe können vom Gehäuse getrennt und geerdet sein. Man kann in aller Sicherheit die Mattscheibe beobachten.

Die Abstoßschaltung.

Wenn man das Gerät nur in Influenzschaltung verwenden wollte, zur Messung sehr hoher Spannungen, so könnte der Faden und sein Träger ein für allemal (ohne Isolator) leitend mit dem Gehäuse verbunden sein. Wenn man ihn aber auf einen kleinen Bernsteinpfropf setzt, so daß er auch eine eigene Ladung erhalten kann, unabhängig von der Ladung des Gehäuses, so erhält man dadurch eine so große Menge neuer Verwendungsmöglichkeiten, daß sich diese kleine Erhöhung der Kosten reichlich lohnt. Es wird darum diese Art der Fadenbefestigung bei allen Geräten angebracht. Man hat dann zunächst die Möglichkeit, das Gerät einfach wie die bisherigen Blättchen- oder die Zweifadenelektrometer durch Aufladung des Fadens und seines Trägers in Abstoßschaltung zu verwenden. Die Influenzkugel ist dabei im allgemeinen geerdet und zur Erhöhung der Empfindlichkeit bis zum Anschlag an den Faden herangeschoben.

Das Bild A Fig. 4 zeigt die Eichkurve für diese Schaltung. Sie ist keine durchaus gerade Linie. Wie bei allen Geräten, die ohne Fremderregung arbeiten, ist die Empfindlichkeit für schwächere Potentiale geringer. Später geht die Kurve nahezu geradlinig, die kleine Krümmung verläuft meist im Sinne einer steigenden Empfindlichkeit mit größeren Ausschlägen. Das hängt wesentlich ab von der Starrheit der Quarzfeder. Ist dieselbe kurz und steif, so wird die Empfindlichkeit bei größeren Ausschlägen wieder geringer. Die Kurve hat dann in der Mitte einen flachen Wendepunkt. Eigentlich hat sie das immer, aber bei schwachen Federn liegt derselbe außerhalb des Gesichtsfeldes. Im allgemeinen wird man das Arbeiten bei den ersten schwachen Empfindlichkeiten zu vermeiden suchen. Man braucht darum nicht diesen ganzen Teil der Skala unbenutzt zu lassen. Man kann den Faden mit seinem Träger so weit außerhalb des Gesichtsfeldes schieben, daß dieser erste unempfindliche Teil der Eichkurve überhaupt nicht zur Beobachtung kommt. Man hat dann ein Gerät mit unterdrücktem Nullpunkt, und bei geeigneter

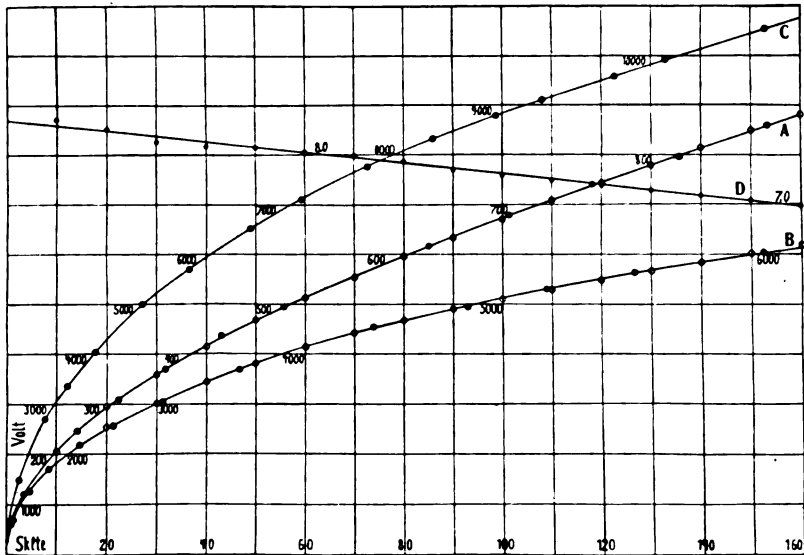


Fig. 4.

Federspannung ist dann die Eichkurve über die ganze Skala eine nahezu gerade Linie. Über die zu den einzelnen Ausschlägen zugehörigen Voltwerte muß man sich dann aber vergewissern, sie können nicht ohne weiteres aus den Eichkurven entnommen werden, weil der Abstand zwischen der Kugel und dem Fadenträger geändert ist.

Die Influenzschaltung.

Wir kommen nun zu dem Hauptzweck, für den das vorliegende Gerät gebaut wurde, die Messung sehr hoher Spannungen.

Grundsätzliches. Das Fadensystem ist immer leitend mit dem Gehäuse verbunden und immer gut geerdet. Durch Ladung des Influenzkörpers K (Fig. 2) wird auf dem Fadensystem eine entgegengesetzte Ladung erzeugt. Diese entgegengesetzten Ladungen ziehen einander an und lenken dadurch den Faden ab. Man hat daher in den Ausschlägen des Fadens ein eindeutiges Maß für die Ladung der Influenzkugel, ohne von der Genauigkeit etwaiger Spannungsteiler oder Reduktionseinrichtungen abhängig zu sein. Indem man die Kugel mittels der Stange T zurückzieht, kann man die Empfindlichkeit beliebig herabsetzen. Es ist nur für das ganze Gerät eine solche Gestalt erforderlich, daß man die hohen Spannungen ohne Gefahr des Überschlagens an den Influenzkörper anlegen kann. Für diesen selbst kommt man daher sogleich zur Kugelgestalt als derjenigen, welche am wenigsten die Ausstrahlung und Funkenbildung begünstigt. Bei hohen Spannungen wird man auch das ganze Gehäuse von entsprechender Größe wählen müssen. Um auch hier übermäßig große Ausmaße zu vermeiden, wäre ebenfalls die Hohlkugel das Ge-

gebene. Damit stellt das Gerät den einfachsten elementar zu behandelnden Fall des Kugelkondensators dar. Da man möglichst hohe Spannungen mit Gehäusen möglichst geringer Ausdehnung messen will, so wird es sich darum handeln, zu einer gegebenen Hohlkugel den Halbmesser der Innenkugel zu finden, der die höchste Aufladung zuläßt, bevor es zur Überschlagung des Zwischenraumes kommt. Da Versuche über Durchschlagsspannungen bei konzentrischen Kugeln m. W. bisher nicht vorliegen, sei inzwischen angenommen (was auch einige ganz oberflächliche Versuche bestätigten), daß die Kugelgröße die günstigste ist, die bei gegebenem Potential die geringste Feldstärke an ihrer Oberfläche hat. Sei r_i der Halbmesser der Innenkugel, Q ihre Ladung, V das Potential und C die Kapazität. Die äußere Kugel vom Halbmesser r_a sei geerdet. Dann ist die Feldstärke an der Oberfläche der Innenkugel

$$F = \frac{Q}{r_i^2} = \frac{VC}{r_i^2} = \frac{V r_i r_a}{r_i^2 (r_a - r_i)} = V \frac{r_a}{r_i (r_a - r_i)}.$$

Bei festem V und r_a hat die Feldstärke F ein Minimum, wenn $r_i = r_a/2$ ist. Und das wäre dann der gesuchte günstigste Halbmesser

$$r_i = r_a/2.$$

Leider sind die Bedingungen, unter denen diese Ableitung streng gültig ist, hier nicht vollkommen erfüllt, so daß die Ergebnisse nur als Anhaltspunkte bei der Formgebung dienen können. Die Influenzkugel muß durch einen kräftigen Isolator J ins Innere eingeführt werden, und an einer Stange T verschiebbar sein zur Änderung der Empfindlichkeit. Über diesen Isolator bilden sich leicht Gleitfunken zum Gehäuse hin. Es

ist deshalb notwendig, diesen Isolator länger zu machen, als die Luftstrecke zwischen der Influenzkugel und dem Gehäuse. Das konnte erreicht werden, indem das Gehäuse nicht vollkommen kugelförmig gestaltet, sondern in der wagerechten Richtung (Fig. 2) durch ein zwischen-geschobenes zylindrisches Stück verlängert wurde. Das Gehäuse besteht also aus drei Teilen, einem zylindrigem Mittelstück, an welches an beiden Seiten je eine Halbkugel angeschraubt wird. An ihrem Ende trägt die eine Halbkugel das Elektrometergehäuse, die andere den langen Isolator zum Einführen der Influenzkugel. Dadurch wird erreicht, daß einmal die hohe Spannung der Influenzkugel ganz von dem geerdeten Gehäuse umschlossen ist, wodurch alle Einwirkungen nach außen und von außen unmöglich werden. Sodann ist die Länge des Isolators etwa doppelt so lang als die Luftstrecke zwischen der Innenkugel und dem Gehäuse. Endlich bekommt das Gehäuse durch das Zwischenstück mit umgelegten Rändern eine sehr hohe Steifigkeit. Das ist bei dem vorliegenden Gerät deshalb besonders wichtig, weil mit einer Verbiegung des Gehäuses auch der Abstand zwischen der Influenzkugel und dem Faden geändert würde, was sich sogleich in einem veränderten Ausschlag auswirken würde.

Verschiedene Meßbereiche. Die Induktionsladung auf dem Fadensystem hängt ganz wesentlich von dem Abstand der Influenzkugel KK' ab. Mit den verschiedenen Abständen hat man daher jedesmal einen beliebig zu wählenden anderen Meßbereich. Daraus entsteht zunächst ein gewisser Widerstreit zwischen den Vorzügen einer lückenlosen und einer stufenweisen Änderung der Empfindlichkeit, die eine immer gültig bleibende Eichung der verschiedenen Stufen gestattet.

Es gelang schließlich doch in gewissem Sinne, die Vorzüge beider Einrichtungen in dem Gerät zu verwirklichen. Die lückenlose Einstellbarkeit der Empfindlichkeit wurde beibehalten, es wurden aber zur sicheren Wiederherstellung einer früher durchgeeichten Empfindlichkeit einfache Schablonen hergestellt, gebogene Blechstücke (Fig. 2B), die über den herausragenden Teil der Stange T' gehängt werden und beim Verschieben der Influenzkugel als Anschlag dienen. Man kann sich leicht überzeugen, daß auf diese Weise eine frühere Empfindlichkeit jederzeit vollkommen wiederhergestellt werden kann. Wenn man eine für kurze Zeit gut isolierende Leidenerflasche oder eine andere unveränderte Quelle hoher Spannungen an die Influenzkugel legt, merkt man sich den Ausschlag, wenn die Influenzkugel bis zum Anschlag genähert ist. Zieht man dann die Kugel an dem isolierenden Griff beliebig weit

zurück und schiebt sie sogleich wieder vor bis zum Anschlag an dieselbe Schablone, so wird man leicht erkennen können, wie vollkommen jedesmal derselbe Ausschlag sich wieder einstellt. Da zwei Anschläge, der bei der kleinsten und der größten Entfernung, von selbst gegeben sind, so genügt noch eine Schablone von etwa 2 cm Sperrweite, um 3 verschiedene Empfindlichkeiten festzulegen, die im allgemeinen für alle Messungen ausreichen. Es kommt natürlich gar nicht darauf an, daß die Schablone genau etwa 2 cm breit ist, sondern nur darauf, daß bei dem Gebrauch dieselbe Schablone verwandt wird, die auch bei der Eichung gedient hatte.

Zunächst wurde ein Gerät hergestellt von den Ausmaßen der gewöhnlichen Laboratoriumsinstrumente. Fig. 5 Tafel II zeigt eine Ansicht desselben. Das Gehäuse hat ungefähr 15 cm Durchmesser. Die Influenzkugel 6 cm. Das Gerät sollte bis gegen 50000 Volt zu messen gestatten. Die Prüfung mit einer Kugelfunkstrecke ergab bei 60—65000 Volt einen regelmäßig einsetzenden Funkenübergang teils über den Isolator, teils zwischen der Kugel und dem Gehäuse. Wenn der Faden so gespannt war, daß er in Abstoßschaltung 800 Volt Meßbereich hatte, so durchlief dieser Faden in Influenzschaltung bei größter Annäherung der Kugel an den Faden die ganze Skala mit etwa 6000 Volt, bei größtem Abstand der Kugel konnten dann reichlich 50000 Volt gemessen werden. Wurde dann noch ein Meßbereich zwischengeschaltet mittels einer Schablone von etwa 2 cm Sperrweite, so ging derselbe bis gegen 15000 Volt. Damit hatte man für alle Spannungen bis 50000 Volt bequeme Meßbereiche, für alle Meßbereiche eine feststehende Eichung und dieselbe prozentische Genauigkeit der Angaben.

Geräte höherer Spannungen herzustellen, hat keine grundsätzliche Schwierigkeiten, es konnten auch bereits Probeinstrumente bis 100000 Volt geeicht werden. Jedoch ist die Frage der besten Anordnung der Isolatoren noch in Arbeit.

Der Zusammenhang der verschiedenen Meßbereiche ist für das Eichen des Gerätes von großer Bedeutung. Starke und Schröder haben an ihrem Hochspannungsmeßgerät den Meßflügel so weit verkleinert, daß bei seiner Bewegung das Feld nur unmerklich entsteht wird und haben dadurch erreicht, daß die Eichkurven für die verschiedenen Empfindlichkeiten sich nur um einen konstanten Faktor unterscheiden. Da bei meinem Gerät der bewegliche Faden noch vielmal feiner ist, mußte man um so mehr erwarten, daß dasselbe Verhältnis hier obwalten werde, was denn auch die Versuche alsbald bestätigten. Da mir selbst die Mittel zur Messung

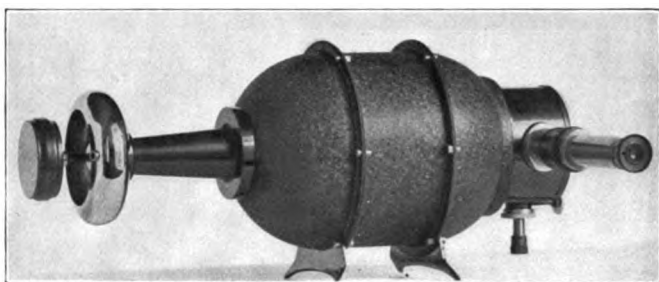


Fig. 5.



A



B



C



D

Fig. 6.

so hoher Spannungen nicht zur Verfügung stehen, so mußte ich fremde Güte in Anspruch nehmen. Die ersten genaueren Messungen konnte ich durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Prof. Grebe in dem Röntgen-Forschungsinstitut der Bonner Universität ausführen. Es zeigte sich, daß von den höchsten Werten 10000 Volt an bis zu den kleinsten alle Eichkurven sich nur um einen konstanten Faktor unterscheiden. Wenn auch für größere Abstände der Influenzkugel dieses Verhalten wohl zu erwarten war, so mußte es doch namentlich für kleine Abstände sorgfältig geprüft werden. Das wurde möglich, als mir die Physikalisch-Technische Reichsanstalt für einige Tage die Mittel ihrer Abteilung für Hochspannung zu benutzen gestattete. Zunächst wurden die kleinen Spannungen der Abstoßschaltung mit Akkumulatoren hergestellt und mit Präzisionsvoltmessern verglichen. Kurve *A*, Fig. 4 zeigt die Ergebnisse. Die hohen Spannungen bis über 10000 Volt konnten einer Hochspannungsdynamomaschine entnommen werden. Sie wurden dann einem hochisolierten Spannungsteiler zugeführt von 500000 Ohm, der bei 500 Ohm eine genau geprüfte Abzweigung hatte. Den 10000 Volt der Maschine entsprachen daher 10 Volt an der Verzweigung. Diese niederen Spannungen wurden mit einem Einfadenelektrometer gemessen, das unmittelbar vorher und nachher mittels 1—6 Akkumulatoren geeicht wurde. Das Tausendfache der so gemessenen Spannungen wurde als der richtige Wert der Hochspannung eingesetzt. Die Akkumulatoren wurden gleichzeitig mit einem Präzisionsvoltmeter geprüft und außerdem am Elektrometer mit Weston-Normalelementen der Reichsanstalt verglichen. Die Messung mit dem Einfadenelektrometer geschah in der Weise, daß die Hilfsspannung an den Schneiden vertauscht wurde. Da der Meßbereich meines Gerätes, wie erwähnt, bei größter Annäherung der Influenzkugel bis gegen 6000 Volt ging, so wurde durch eine Schablone von 1 cm Sperrweite noch ein Meßbereich von 10–100 Volt hergestellt. Und diese beiden Meßbereiche mit der größten Annäherung der Influenzkugel konnten dann in der beschriebenen Weise vollständig durchgeeicht werden. Die erhaltenen Werte sind in den Kurven *B* und *C*, Fig. 4 eingezeichnet (Vollkreise). Man beachte, daß der Maßstab der Voltwerte für *B* und *C* zehnmal kleiner ist als für *A*.

Nachdem die ausgleichenden Linien durch die Punkte gelegt waren, wurden für 16 Werte gleichen Abstandes die Verhältnisse der Spannungen nach *B* und *C* ermittelt. Die Zahlen wichen sehr wenig voneinander ab. Mit dem Mittelwert derselben wurden die Ablesungen von *C* dividiert und dann in *B* eingetragen. Die

Punkte mußten alle auf die Kurve *B* fallen. Die geringelten Punkte in *B* geben die erhaltenen Werte. Man sieht, daß die einfache Beziehung eines konstanten Verhältnisses auch für diese Meßbereiche größter Annäherung der Influenzkugel vollkommen erfüllt ist.

Es liegt nun der Gedanke nahe, auch noch den letzten Schritt zu versuchen, durch den die Messung der hohen Spannung auf die noch niedrigeren Werte der Abstoßschaltung zurückgeführt wird, die mit den gewöhnlichen, im allgemeinen sehr genauen Voltmetern geprüft werden kann. Es ist von vornherein klar, daß diese Beziehungen nicht von der äußerst einfachen Art sein können, wie die zwischen den verschiedenen Influenzbereichen, da die Kurven der beiden Schaltungen schon einen merklich anderen Verlauf zeigen. Andererseits aber gehört doch zu jedem Ausschlag bei Abstoßschaltung ein bestimmter Spannungswert auch für Influenzschaltung und sehr verwickelt können diese Beziehungen nicht sein, da es ja nur darauf ankommt, daß der Induktionskoeffizient zwischen Kugel und Faden und Fadenträger mit dem kleinen Ausschlag von höchstens 2 mm sich ein wenig ändert. Es wurden also für eine Reihe von 16 Punkten wieder die Spannungsverhältnisse jetzt aus den Kurven *A* und *B* (Fig. 4) gebildet, also bei Abstoßschaltung und bei der empfindlichsten Influenzschaltung. Die Gesamtheit der Ergebnisse ist ebenfalls in Fig. 4, Kurve *D* dargestellt und zeigt, daß man den Verlauf dieser Verhältnisse am besten darstellen kann durch eine Gerade, die bei Skalenteil 160 den Wert 7,0 hat und von da an gleichmäßig wächst, bis sie bei Skalenteil 70 auf 8,0 usw. steigt¹⁾. Es genügt daher, außer der Abstoßungslinie *A* noch 2 Punkte aus der ersten (oder einer anderen) Influenzschaltung zu ermitteln, dann ist die Eichung für alle Spannungen und alle Meßbereiche aus dem Gerät selbst zu entnehmen.

Die Linie *D* ist nur abhängig von der gegenseitigen Lage der Kugel zu dem Fadensystem. Und da bei der getroffenen Art der Einstellung mit beweglichem Faden und festem Mikroskop der Faden sich bei einem bestimmten Ausschlag auch immer genau in derselben Lage zu der Influenzkugel befindet, so bleibt die einmal ermittelte Linie *D* gültig, auch wenn später ein anderer Faden eingesetzt würde, oder wenn die Spannung des Fadens durch Änderung der Quarzbogen verändert würde. Ferner wenn

1) Daß die Punkte für die kleinsten Ausschläge merklich aus der geraden Linie herausfallen, hat wenig zu bedeuten, da sie dem Gebiete geringster Empfindlichkeit angehören.

man später die Eichung nachprüfen will, so braucht man nur die Abstoßlinie mit einem Voltmeter zu prüfen, damit werden auch alle Eichkurven der Influenzschaltung richtig gestellt. Es schien mir wünschenswert, diese letzte Behauptung durch eigene Versuche zu belegen. Ich hatte neben dem in der Reichsanstalt geeichten Gerät noch ein Versuchsgerät mit spannbarem Faden. Es wurde nun dieses Versuchsgerät durch Vergleich mit dem geeichten nachgeprüft, indem seine Eichkurve für Abstoßschaltung und für Influenzschaltung ermittelt wurde. Einmal wurde das gemacht bei starker Fadenspannung (Meßbereich 1200 Volt) und dann bei schwächerer Spannung (Meßbereich 800 Volt). Indem für beide Fadenspannungen die Potentiale gleicher Ausschläge verglichen und für beide die Linie *D* (Fig. 4) ermittelt wurde, zeigte sich, daß diese Gerade für die beiden Fadenspannungen dieselbe war.

Vereinigte Abstoß- und Influenzschaltung.

Man kann endlich auch die Abstoß- und die Influenzschaltung vereinigt anwenden, indem man also sowohl an die Influenzkugel, wie auch an den Faden unabhängig voneinander elektrische Spannungen anlegt, während nur das Gehäuse geerdet ist. Die Schaltung bringt eine neue Reihe von Vorteilen mit sich und erweitert dadurch den Verwendungsbereich des Gerätes nicht unbedeutend.

1. Änderung der Empfindlichkeit. Wie schon oben erwähnt wurde, ist die Empfindlichkeit des Gerätes bei kleinen Ausschlägen merklich geringer. Man wird darum das Arbeiten an diesen Stellen der Skala wenn möglich zu vermeiden suchen. Meist kann man das leicht erreichen durch Wahl eines günstigeren Meßbereiches. Nur bei Messung möglichst kleiner Spannungen muß dieses Mittel natürlich versagen. Dann erreicht man aber leicht eine große Empfindlichkeit auch für diese kleinsten Spannungen, indem man die vereinigte Abstoß- und Influenzschaltung verwendet. Wenn man den Faden durch eine Influenzladung von der Kugel her schon beim Potential Null aus dem Bereich kleiner Empfindlichkeit herausbringt, wird man weiter für Potentiale, die an den Faden angelegt werden, die höhere Empfindlichkeit haben, die diesen Stellen des Ausschlags zukommt. Man kann also mit den Empfindlichkeiten großer Ausschläge messen bis herab zu den kleinsten Potentialen.

Oder es kann der Fall eintreten, daß man an Spannungen, die an sich nicht gerade klein sind, geringe Spannungsunterschiede mit größter Genauigkeit messen wollte. Man wolle z. B. die

Pulsationen eines Lampengleichrichters messen. Die Scheitelspannung sei von der Größenordnung 1—2000 Volt. Bei diesen Spannungen sei die reine Influenzschaltung für die kleinen Schwankungen noch nicht empfindlich genug (vgl. Kurve *B*, Fig. 4). Legt man aber dazu an den Faden selbst eine Gleichspannung, so wird dadurch der Faden bei der größeren Empfindlichkeit der Abstoßschaltung schon merklich aus der Ruhelage entfernt und dann durch die Spannung an der Influenzkugel vollends in das Gebiet höchster Empfindlichkeit gebracht.

Ein ähnliches Beispiel wurde wirklich durchgeführt. Es sollte das bekannte periodische Zünden und Erlöschen einer Glimmlampe durch Gleichspannung mit vorgeschaltetem Widerstand und parallel liegenden Kondensator registriert werden, also vor allem die Unterschiede der Zünd- und der Löschspannung, etwa 30 Volt zur Darstellung kommen. Dieser Unterschied gibt bei 150—200 Volt Gesamtspannung nur noch kleine Ausschläge, die aber bedeutend vergrößert werden konnten, indem man der Influenzkugel eine Vorspannung erteilte. Eine schwach geladene Leidenflasche, die hinreichend gut isolierte, um kurze Zeit unmerklich abzufallen, wurde an die Influenzkugel gelegt. Dann konnte man durch Verschieben der Kugel den Faden an eine fast beliebige Stelle des Gesichtsfelds bringen. Tafel II zeigt einige der erhaltenen Aufnahmen. In den beiden Zügen *A* und *B* war der Widerstand 10 Megohm, die Kapazität 0,1 MF. Geändert wurde nur die Betriebsspannung, die in der oberen Kurve 150, in der unteren 200 Volt betrug. Die geraden Querstriche, die hergestellt wurden, indem ein Sekundenpendel durch den Lichtweg hindurchschnitt, geben die Zeit an. Man sieht, daß in der oberen Kurve etwa 7, in der unteren gegen 20 Zündungen je Sekunde erfolgten. In der folgenden Kurve *C* betrug der Widerstand 20 MOhm. Die Spannung 200 Volt. (Die Widerstände [aus der Radiotechnik] waren nicht nachgeprüft.)

Es kann also die vereinigte Abstoß- und Influenzschaltung noch wieder in doppelter Weise verwendet werden. Entweder man legt die Hilfsspannung an die Influenzkugel, die zu messende an den Faden oder umgekehrt. Das hängt vor allem ab von der Höhe der zu messenden Spannung. Wenn dieselbe so klein ist, daß sie nur in Abstoßschaltung zur Geltung kommen kann, muß man sie an den Faden legen. Übersteigt sie aber den Meßbereich der Abstoßschaltung, wird man sie meistens an die Influenzkugel anschalten, und dem Faden nur eine kleine Hilfsladung geben. Unbedingt notwendig ist das aber nicht, wenigstens nicht immer. Namentlich wenn der Meßbereich der reinen Abstoßschaltung nur

wenig überschritten würde, könnte man den Faden noch in anderer Weise in das Gesichtsfeld zurückbringen. Wenn man nämlich dieselbe Spannung die schon am Faden liegt, auch noch an die Influenzkugel legt, so wird dadurch der Faden um eine Strecke zurückgetrieben, und der Meßbereich, der in reiner Abstoßschaltung bis wenig über 800 Volt geht, wird dadurch bis gegen 1000 Volt erweitert, ohne daß man dazu eine eigene Hilfsladung brauchte. Und in dem Bereich 800—1000 Volt wäre diese Schaltung sogar die denkbar empfindlichste. Selbstverständlich muß man die Spannungen bei diesen vereinigten Schaltungen jedesmal eigens auswerten.

2. Nachweis des Vorzeichens der Ladung. Während die Geräte ohne Hilfsspannung für positive und negative Spannungen, Ausschläge nach derselben Richtung geben, hat man mit der vereinigten Abstoß-Influenzschaltung immer auch eine Fremderregung und damit Angabe des Vorzeichens, indem der Ausschlag etwa durch Influenzwirkung von der geladenen Kugel her durch eine neue Ladung des Fadens entweder vermehrt oder vermindert wird.

Schließlich wird man wohl etwas zu erfahren wünschen über die Haltbarkeit des Fadens, ob er bei den hohen Spannungen nicht zerrissen wird, und ob er nicht durchbrennt, wenn durch irgend ein Versehen einmal der Funke von der Influenzkugel ausbrechen sollte. Darauf kann nur geantwortet werden, daß bis jetzt niemals ein Faden im Gerät zerrissen oder verbrannt wurde, obwohl man bei diesen ersten Versuchen absichtlich, um den Beginn der Funkenbildung festzustellen, ganze Reihen von Funken überspringen ließ zwischen der Kugel und dem Gehäuse. Der Faden erwies sich durch die der Kugel näher liegenden Teile der Gehäusewand, des Objekts und der Kompensation so glücklich geschützt, daß der Funke niemals den Faden selbst erreichte. Was aber die mechanischen Kräfte betrifft, die bei den hohen Spannungen auch von 50000 Volt an den Faden angreifen, so sind dieselben gar nicht größer als die Kräfte, die bei den wenige hundert Volt betragenden Spannungen in Abstoßschaltung denselben Ausschlag hervorrufen.

Die Linie *D*, Fig. 6, stellt beispielsweise den Ausschlag dar bei einem solchen Funkenübergang. Die Kugel war mit der einen Belegung einer Leidenerflasche und dem einen Pol einer kleinen beständig von Hand gedrehten Influenzmaschine verbunden, deren anderer Pol am Gehäuse lag. Der Faden zeigte an, wie die Spannung der Leidenerflasche heraufging, bis es zum Funkenübergang kam, worauf sich das Spiel erneuerte.

Zum Schluß möchte ich noch meinen besten Dank aussprechen zuerst der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, die diese Arbeit unterstützt hat, sodann aber auch Herrn Prof. Grebe in Bonn und der Phys. Techn. Reichsanstalt, die mir beide ihre Einrichtungen zur Eichung des Gerätes in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellten.

Die Herstellung des Gerätes hat die Fa. E. Leybolds Nachf. in Köln übernommen.

Valkenburg, Phys. Institut. des Ignatius-Kollegs, 12. Januar 1930.

(Eingegangen 14. Januar 1930.)

Über Detektoren.

Von Josef Vrede.

I. Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung, welche den wesentlichen Inhalt meiner bei der philosophischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster eingereichten Dissertation enthält, bildet die Fortsetzung der aus dem hiesigen Institut hervorgegangenen Arbeiten über denselben Gegenstand von F. Trey (1), H. Lücke (2) und Th. Sieger (3). Während die meisten Forscher auf diesem Gebiete sich fast ausschließlich auf die Untersuchung von in der Natur vorkommenden Kristalldetektoren beschränkt haben, hat Trey als erster systematisch auf chemischem Wege dargestellte Präparate untersucht. Er konnte nachweisen, daß man zwei Klassen von unipolaren Leitern zu unterscheiden habe, nämlich erstens Elektrolyte und zweitens elektronisch leitende Substanzen. Zu der ersten Klasse gehörten z. B. AgJ , Ag_2S , die beim Stromdurchgang deutliche Polarisierung zeigten. Behufs Aufklärung des Wesens der Unipolarität kommen diese Stoffe nicht in Betracht. Eingehend ist von Trey das elektronisch leitende PbS untersucht worden. Das chemisch dargestellte und durch starken Druck zu einer Pastille zusammengepreßte Pulver zeigte keine Detektorwirkung; sobald es aber nach dem Pressen auf 100° bis 200° erhitzt wurde, trat diese sehr ausgeprägt auf. Daß die Wirkung sich nicht nur auf die Oberfläche beschränkt, ging aus Schabversuchen im Vakuum hervor. Trotzdem dicke Schichten entfernt wurden, blieben die Präparate wirksam. Trey konnte die sogenannte Schleifencharakteristik auf adhärierende Flüssigkeitsschichten

zurückführen. Unter Zugrundelegung von Versuchen von Thieme (4) — Mischkristalle z. B. von Cu und Ag sollten starke Detektoren sein — spricht Trey die Vermutung aus, daß die Erscheinungen sich auf Modifikationsänderungen zurückführen lassen. Hier setzt Lücke ein: Er weist zunächst nach, daß die Versuche von Thieme nicht richtig sind; damit, und aus anderen Gründen fällt die Erklärung von Trey. Lücke zeigt, daß chemisch hergestelltes PbS auch ohne Erhitzen ein Detektor wird, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum preßt, während das an Luft unter den gleichen Bedingungen gepreßte diese Eigenschaft nicht zeigt. Er erklärt diese Erscheinung folgendermaßen: Die chemisch hergestellten Pulver enthalten außerordentlich viel Feuchtigkeit. Man muß daher annehmen, daß die einzelnen Kriställchen von einer Luft- und Wasserhaut umgeben sind, welche die Berührung verhindert, so daß sie nur in einzelnen Fällen direkt aneinanderhaften. Durch Erwärmen werden diese absorbierten Schichten vertrieben und tritt infolge der thermischen Bewegung der Moleküle eine viel innigere Berührung ein, die Pulver sintern zusammen. Wegen der schlechten Leitfähigkeit des feuchten Pulvers muß man, um überhaupt einen Strom zu erhalten, den Kontakt sehr innig machen. Hierdurch leidet aber die Unipolarität und wird gegebenenfalls Nichtunipolarität vorgetäuscht. Wird die adhärierende Wasserschicht durch Erwärmen oder durch Wegpumpen entfernt, so ist die Leitfähigkeit viel größer, und ist infolgedessen die Unipolarität leicht festzustellen.

Trey hat gefunden, daß bei dem chemisch hergestellten und darauf erwärmten Bleisulfid der Strom viel größer ist, wenn die Spitze negativ ist. Lücke hat dies bestätigt. Bei dem sublimierten PbS ist die bevorzugte Stromrichtung die umgekehrte. Lücke führt dies darauf zurück, daß bei dem sublimierten Präparat die Oberfläche aus kleinen Spitzen besteht und daß die Elektronen leicht aus den Spitzen dringen.

A. Schleede und H. Buggisch (5), die sich ebenfalls mit der Detektorwirkung bei Bleisulfid (natürliche Kristalle, gefälltes und sublimiertes Präparat) beschäftigt hatten, glaubten die Detektorwirkung auf einen Überschuß an Schwefel zurückführen zu können. Die Versuchsergebnisse zwischen Lücke und Schleede und Buggisch stimmen im allgemeinen überein, nur z. B. in bezug auf die Stromrichtung des bevorzugten Stromes bei dem sublimierten Präparat widersprechen sie sich. Bei einer Wiederholung der Versuche fand Sieger dieselbe Stromrichtung bevorzugt wie Lücke.

P. Collet (6) und Pélabon (7) führen ebenfalls die Detektorwirkung auf die Schwefel-

schicht, die sich auf der Oberfläche der Kristalle befinden soll, zurück. Um einen Detektor zu erzeugen, soll es genügen, sehr feinen Staub eines Dielektrikums auf der Oberfläche des Leiters lagern zu lassen und diesem Aggregat in der üblichen Weise eine Spitze gegenüberzustellen. Auf weitere Arbeiten komme ich am Schluß zurück und werde dann auch zu den Erklärungen Stellung nehmen.

Die vorliegende Arbeit sollte durch weitere Versuche das Detektorproblem klären.

II. Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei Lücke. In dem Kreise befand sich eine E.M.K., die ich zwischen 0,1—1 Volt variierte, ein Galvanometer von der Empfindlichkeit $5,4 \cdot 10^{-6}$ pro Skalenteil mit Nebenschlüssen und die Detektoranordnung. Bei diesen kleinen Strömen kann man einigermaßen sicher sein, daß die Joulesche Wärme keine wesentliche Rolle spielt und die Resultate fälscht. Die Detektorapparatur war elastisch aufgehängt, um die störenden Stöße und Erschütterungen zu dämpfen. Der Kontakt wurde stets so lose als möglich gemacht. Für einzelne Versuche wurde, um die Empfindlichkeit zu steigern, ein Galvanometer von etwa 10^{-10} Empfindlichkeit bzw. ein Dolezalsches Quadrantelektrometer benutzt, mit dessen Hilfe Stromstärken bis zu 10^{-14} Amp. gemessen werden konnten. Die benutzten Substanzen waren von mir soweit wie möglich aus den reinsten Präparaten von Kahlbaum hergestellt.

III. Die Versuche.

1. Bleisulfid.

Chemisch hergestelltes Bleisulfid von Kahlbaum im Schraubstock zu einer Pastille gepreßt zeigte erst nach dem Erwärmen auf $100-150^{\circ}$ Detektorwirkung und zwar war immer $Pt(-)$ größer $Pt(+)$ ¹⁾. Dies stimmt mit Trey und Lücke überein. Das Präparat wurde darauf sublimiert²⁾. Zu dem Zwecke wurde es in ein Tonrohr gebracht, das in einem elektrischen Ofen auf 1200° erhitzt werden konnte. Vor der Erwärmung wurde bis zu einem Druck von ungefähr 10^{-4} mm evakuiert, dann allmählich erhitzt. Der herausragende Teil des Rohres wurde ständig gekühlt. Bei etwa 500° blieb das Vakuum, das mit einem Mc.Leod gemessen

1) Ich benutzte dieselbe Bezeichnungsweise wie Trey und Lücke; es bedeutet somit $Pt(-)$ größer $Pt(+)$, daß der Strom größer war, wenn die die Detektorsubstanz berührende Platinspitze negativ war.

2) Für die Hilfe bei der Ausführung der Sublimation spreche ich Herrn Privatdozent Dr. F. Durau meinen besten Dank aus.

wurde, ungefähr konstant. Oberhalb dieser Temperatur machte sich bereits eine ziemliche Gasentwicklung bemerkbar, die sich bis 700° außerordentlich schnell steigerte, so daß die fort-dauernd arbeitenden Pumpen — rotierende Kapselpumpe und Diffusionspumpe — die abgegebenen Gase nicht schnell genug wegschaffen konnten. Erst nach längerem Pumpen wurde wieder das hohe Vakuum erreicht. Es enthält somit das PbS enorme Mengen von Gasen, die erst bei höherer Temperatur abgegeben werden. Die Gase bestanden aus Wasserdampf und im überwiegendem Maße aus Schwefelwasserstoff; ich schließe dies daraus, daß das angeschlossene P_2O_5 nicht sehr stark angegriffen wurde und ferner aus dem Geruch des Gases. Bei dem Schmelzpunkte des PbS , etwa $1112^{\circ}C$, zeigte der Mc.Leod $0,066$ mm Druck, bei 1200° etwa $0,058$ mm. Bei dieser Temperatur ging die Sublimation leicht vonstatten. Die Abkühlung geschah sehr langsam.

Das Tonrohr wurde dann zerschlagen, das sublimierte Präparat vorsichtig losgelöst und das untere vom oberen getrennt behandelt. Es hatten sich schöne Kristalle in zusammenhängender Form gebildet und außerdem noch ein ganz feines schwarzes Pulver. Das sublimierte PbS war ein bedeutend besserer Leiter als das chemisch hergestellte und konnte der Kontakt daher stets sehr lose gemacht werden. Ein großes Kristallstück wurde einer eingehenden Untersuchung unterworfen. An den geschmolzenen Stellen des Kristalls blieben die Galvanometerauslässe in beiden Richtungen gleich. An den rauhen, kristallisierten Stellen trat dagegen Detektorwirkung auf, allerdings nicht in dem Maße, wie es bei dem nicht sublimierten erhitzten PbS der Fall war. Auch nach scharfem Pulverisieren des Kristalls und Pressen im Schraubstock konnte nur geringe Detektorwirkung festgestellt werden. Das feine Pulver zu einer Pastille gepreßt, wies ebenfalls nur sehr geringe Detektorwirkung auf. Die Richtung des bevorzugten Stromes war immer die gleiche, $Pt (+)$ größer $Pt (-)$, also umgekehrt wie beim gefällten Bleisulfid. Da Lücke beim sublimierten PbS ziemliche Unipolarität gefunden und Sieger sogar Ventilwirkung festgestellt hatte, lag es nahe, die Unstimmigkeiten auf verschiedenartige Sublimation zurückzuführen. Daher wurde das sublimierte PbS nochmals sublimiert. Es entwickelten sich jetzt nur sehr geringe Mengen von Gasen, die von den Pumpen leicht weggeschafft werden konnten. Diesmal hatte sich neben feinem und grobem kristallisiertem Pulver ein besonders schöner großer Kristall gebildet, der an ungefähr 60 Stellen untersucht wurde. Überall ging der Strom in beiden Richtungen gleich gut durch.

Ein Teil des Kristalls pulverisiert und in eine Messinghülse gepreßt, ergab dasselbe Resultat. Ebenso trat bei dem feinen und groben, zu einer Pastille gepreßten Pulver nicht die geringste Detektorwirkung auf und auch ein Erwärmen auf 150° und 250° zeigte keine Veränderung im Verhalten. In keinem Falle war bei dem doppelt sublimierten Bleisulfid eine Gleichrichterwirkung zu erzielen.

Aus diesen Versuchen geht also hervor:

Während das chemisch hergestellte PbS nach gelindem Erhitzen ein guter Detektor ist, nimmt die Wirkung ab, wenn man es durch Sublimation im Vakuum reinigt. Die Detektorwirkung kann sogar ganz zum Verschwinden gebracht werden, wenn man durch mehrmalige Sublimation im Vakuum die letzten Spuren der Verunreinigung entfernt.

Wie von R. Schenck bewiesen, destilliert PbS im Vakuum unzersetzt; — es zeigte sogar bei viel höheren Temperaturen als die hier angewandten, konstante Dampfdrucke. Man kann daher das verschiedene Verhalten des gelinde erhitzten PbS im Vergleich zu dem sublimierten nicht auf eine Zersetzung der Substanz zurückführen. Behufs Erklärung der Detektorwirkung bleibt nur übrig, anzunehmen, daß die Verunreinigungen entweder

1. primär die Detektorwirkung verursachen, was den Ergebnissen von Schleede und Buggisch¹⁾ und ferner von Collet und Pélabon²⁾ entsprechen würde, oder

2. sekundär, in dem sie die Struktur des Präparates verändern.

Um die erste Annahme zu prüfen, wurden die folgenden Versuche gemacht. Als Verunreinigungen kommen bei meinen Präparaten Wasser, Schwefel und Schwefelwasserstoff in Betracht. Es wurde eine aus einmal sublimiertem PbS gepreßte Pastille, die geringe Detektorwirkung zugunsten des positiven Stromes zeigte, angehaucht oder in Wasserdampf angefeuchtet. Wiederum in den Gleichstromkreis gebracht, zeigte sich in allen Fällen keine Veränderung. Die Unipolarität blieb bestehen und es war immer $Pt (+)$ größer $Pt (-)$. Sobald die Pastille auf 150° erhitzt wurde, drehte sich das Vorzeichen um und zwar unabhängig davon, ob das Pulver angefeuchtet war oder nicht. Die Versuche wurden mit dem doppelt sublimierten PbS , das keine Detektorwirkung zeigte, wiederholt. Es zeigte sich keine Spur einer Detektorwirkung, das Wasser kommt also für das Auftreten der Detektorwirkung nicht in Frage. Es kann in manchen Fällen ein falsches Resultat vortäuschen, in-

1) l. c. S. 6.

2) l. c. S. 7.

dem es innerhalb der adhärierenden Feuchtigkeitsschicht eine Polarisierung hervorruft.

Als weitere Verunreinigungen, welche die Detektorwirkung hervorrufen könnten, kommen Schwefel, $PbSO_4$ und H_2S in Betracht. Ob diese Verunreinigungen tatsächlich die Detektorwirkung hervorrufen, wurde durch folgende Versuche geprüft. Chemisch hergestelltes Bleisulfid, das keine Detektorwirkung zeigt, wurde mit in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefel getränkt und bei einer Temperatur von 50° getrocknet. Die Galvanometeraussschläge waren in beiden Richtungen gleich groß. Erst nach dem Erhitzen auf 150° trat Detektorwirkung auf, und zwar unabhängig davon, ob Schwefel vorhanden war oder nicht. Das doppelt sublimierte PbS , das den Strom in beiden Richtungen gleich gut durchließ, wurde ebenfalls mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel getränkt. In den Gleichstromkreis gebracht, zeigte sich keine Veränderung. Die Galvanometeraussschläge waren in beiden Richtungen gleich. Auch nach Erhitzen auf 150° und 250° trat keine Detektorwirkung auf. Bspülen der Präparate mit Schwefeldämpfen war ebenfalls ohne Einfluß. Chemisch hergestelltes PbS und doppelt sublimiertes PbS wurden ferner mit $PbSO_4$, das in heißem destilliertem Wasser aufgelöst war, getränkt. Getrocknet und in eine Messinghülse gepreßt, zeigten sie auch in diesem Falle keine Veränderung in ihrem Verhalten. Das gefällte Bleisulfid wies erst nach dem Erhitzen Detektorwirkung auf, während das zweimal sublimierte PbS in keinem Falle Unipolarität zeigte. Die verschiedenen Präparate wurden darauf längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es wurde über die gepreßten Pastillen H_2S geleitet und bei anderen Versuchen das Pulver mit H_2S gespült und darauf gepreßt. Die Präparate zeigten hiernach keine Änderung in ihrem Verhalten; insbesondere ließ das doppelt sublimierte PbS den Strom in beiden Richtungen gleich gut durch.

Aus diesem Abschnitt folgt:

PbS , das möglichst weitgehend durch Sublimation gereinigt ist, zeigt keine Detektorwirkung. Damit diese auftritt, muß das Präparat eine Verunreinigung enthalten. Die kompakten, festen Kristalle von PbS , welche keine Detektorwirkung zeigen, geben auch keine Detektorwirkung, wenn sie mit H_2O , H_2S , S oder $PbSO_4$ getränkt werden.

Die Frage, ob die Verunreinigungen an sich die Ursache der Detektorwirkung sind oder dadurch wirken, daß sie die Struktur des Kristalls verändern, etwa Lockerstellen bilden, läßt sich auf Grund dieser Versuche nicht entscheiden. Hierauf werde ich später zurückkommen.

Lücke hat angenommen, daß chemisch hergestelltes, nicht erhitztes Bleisulfid deshalb keine Detektorwirkung zeigt, weil infolge der Feuchtigkeit der Widerstand sehr groß ist und, um meßbare Ströme zu erhalten, der Kontakt sehr gut gemacht werden muß, worunter die Detektorwirkung stets leidet. Um dies zu prüfen, habe ich das gefällte zu einer Pastille gepreßt, nicht erhitzte Bleisulfid mit einem sehr empfindlichen Drehspulspiegelgalvanometer untersucht, so daß der Kontakt ganz lose gemacht werden konnte. Es zeigte sich auch in diesem Falle, daß die Gleichrichterwirkung beim chemisch hergestellten PbS erst nach dem Erhitzen auf 100 — 150° auftrat. Die Erklärung von Lücke ist also nicht richtig. Wie Lücke bewiesen, tritt die Detektorwirkung bei dem chemisch hergestellten PbS auf, wenn man nur dafür sorgt, daß die Feuchtigkeitsschicht entfernt wird; dies kann geschehen

1. durch Erwärmen, oder
2. durch Wegpumpen selbst bei gewöhnlicher Temperatur.

Offenbar wird hierdurch der Kontakt zwischen den einzelnen Kristallen ein besserer. Aus meinen Versuchen in Verbindung mit denen von Lücke muß man also schließen, daß der Kontakt zwischen den einzelnen Kriställchen ein nicht allzu schlechter sein darf, damit eine Detektorwirkung auftritt; er darf aber auch nicht ein zu guter sein, da sonst wie beim geschmolzenen PbS rein metallische Leitung entsprechend dem Ohmschen Gesetz auftritt.

2. Tellur.

Um die Erscheinungen weiter aufzuklären, namentlich, um zu untersuchen, ob andere Stoffe in ähnlicher Weise wie PbS auf nassem Wege hergestellt, sich wie dieses verhalten, wurde Tellur untersucht. Die Gleichrichterwirkung von Tellur ist von L. W. Austin (8) beschrieben worden. Sie ist besonders groß bei Aluminium-Tellur. Die Darstellung des Tellurs geschah nach dem Verfahren von E. Cohen und I. F. Kröner (9). Reinste Tellursäure von Kahlbaum wurde in doppelt destilliertem Wasser bis zur Sättigung aufgelöst und mit SO_2 versetzt. Die Reaktion ging sehr langsam vor sich. Das ausgefällte Pulver ohne kristallinische Struktur wurde im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, in eine Messinghülse gepreßt und mit dem Galvanometer untersucht. Die Leitfähigkeit war sehr gut (bei 0,2 Volt etwa 150 Sekt.); eine Detektorwirkung war nicht vorhanden. Die Pastille wurde darauf in einem elektrischen Ofen 6 Stunden lang im Stickstoffstrom auf 120°

erhitzt und nach langsamer Abkühlung, die ebenfalls unter Stickstoffstrom erfolgte, untersucht. Die Leitfähigkeit war nicht mehr so groß wie vor dem Erwärmen. Im Gegensatz zu Sieger¹⁾, der ein nach gleichem Verfahren hergestelltes Präparat untersucht hat, habe ich nicht die geringste Gleichrichterwirkung beobachtet. Die Galvanometerauslässe waren in beiden Richtungen gleich groß. Auch nach einer Erwärmung auf 350° trat keine Detektorwirkung auf. Der Versuch wurde zweimal wiederholt und ergab dasselbe Ergebnis. In keinem Falle konnte auch nur die geringste Unipolarität festgestellt werden. Ebenso zeigte das Tellur in Stangen von Kahlbaum trotz guter Leitfähigkeit nach dem Erwärmen auf 120° und 350° keine Gleichrichterwirkung. Fein pulverisiert und in eine Messinghülse gepreßt, ließ es den Strom auch nach Erwärmen auf 100° , 200° und 300° in beiden Richtungen gleich gut durch. Darauf wurde das Tellur geschmolzen. Die Leitfähigkeit war sehr gut, aber es trat keine Detektorwirkung auf.

Meine Versuche stehen im Gegensatz zu den oben erwähnten von Austin. Austin hat sein Tellur nicht besonders gereinigt, so daß die Vermutung nahe liegt, daß es irgendeine Verunreinigung enthalten hat, welche die Detektorwirkung bedingt. Dafür spricht auch, daß die Wirkung besonders ausgeprägt bei Verwendung von Aluminium als Spitze auftritt.

Aus diesen Versuchen geht hervor: Absolut gereinigtes Tellur zeigte ebenso wenig wie gereinigtes PbS eine Detektorwirkung. Verunreinigungen vermögen sie aber hervorzurufen.

3. Kupferjodür.

Erich Habann⁽¹⁰⁾ fand, daß Kupferjodür mit einem Kupferdraht in Berührung gebracht einen ausgezeichneten Detektor ergibt. Aluminium, Zink und andere Metalle verhalten sich wie das Kupfer. Bei einzelnen Metallen jedoch, wie Molybdän, Wolfram und Platin, nahm er keine Detektorwirkung wahr. Die Charakteristiken verliefen immer geradlinig. Auch Sieger hat gefunden, daß Kupferjodür ein Detektor ist; die Verhältnisse waren aber sehr verwickelt, da die

1) Die von Sieger beobachtete Gleichrichterwirkung ist außerordentlich klein. Bei 0,5 Volt Spannung beobachtete er einen Ausschlag von 85 Skt. in der positiven und einen Ausschlag von 110 Skt. in der negativen Richtung, also einen Unterschied von 25 Skt. Bei 0,8 Volt wuchs der Unterschied bei 210 Skt. in positiver und bei 270 in negativer Richtung auf 60 Skt. Dieses ist bei der Größe des Ausschlages ein so geringer Unterschied, daß man auch bei diesem Präparat höchstens von einer schwachen Detektorwirkung sprechen kann.

Substanz sich schnell an der Luft zersetzte. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, wurde beschlossen, das Kupferjodür im Vakuum herzustellen und daselbst zu untersuchen. Zu dem Zwecke diente der folgende Apparat.

In einem Glasrohr *a* (Fig. 1) mit aufsetzbarem Schliff *b* befand sich eine an einem Kupferdraht angenietete Kupferplatte *c*. An einen spiralförmigen Platindraht *a* war ein kleines Stückchen

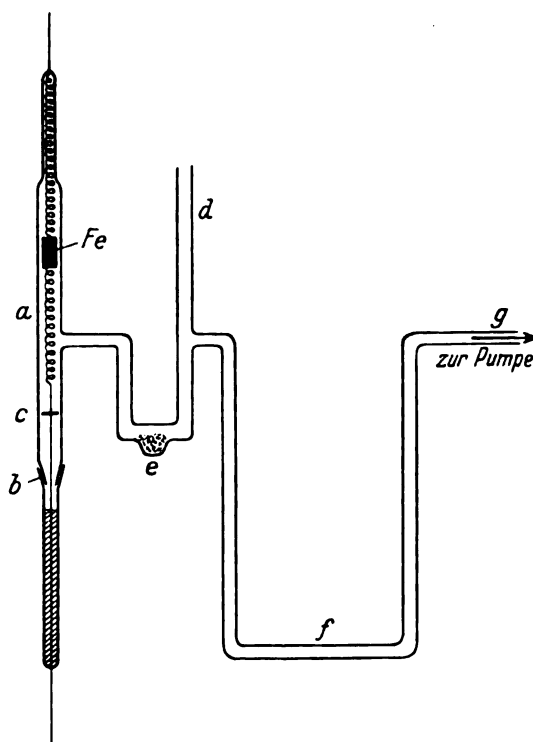


Fig. 1.

Eisen *Fe* befestigt; dieses und damit der Platindraht konnte mit einem Magneten gesenkt und so Kontakt mit *c* hergestellt werden. Durch das Glasrohr *d* wurden kleine Jodstückchen in das Rohr *e* gebracht, die Öffnung bei *d* zugeschmolzen und das ganze Gefäß evakuiert. Das Glasrohr *f* war von einem Eismantel umgeben, um ein Entweichen der Joddämpfe in die Pumpe zu verhindern. Dann wurde das Rohr bei *g* abgeschmolzen und das Jod in *e* leicht erwärmt. Die aufsteigenden Joddämpfe schlugen sich außer an den kalten Stellen des Glasrohrs auch auf die Kupferplatte nieder. Durch mehrmaliges Anwärmen und Erkaltenlassen des Rohres *a*, erhielt ich die erwünschte Verbindung von Kupfer und Jod. Die Platinspitze, mit dieser Kupferjodürschicht in Berührung gebracht, ergab gute Unipolarität. Es war in allen Fällen $Pt (-)$ größer $Pt (+)$. Fig. 2 zeigt eine Beobachtungsreihe.

Aus diesen Versuchen geht hervor: Kupferjodür in Gegenwart von Jod ist ein guter Detektor.

Ob es in reinem Zustande ebenfalls Detektorwirkung zeigt, konnte leider nicht untersucht werden, da es sich nicht ohne Zersetzung von dem überschüssigen Jod trennen ließ. Aus den Versuchen von Habann mit Platin-, Wolfram- und Molybdänspitzen, bei denen keine Detektorwirkung

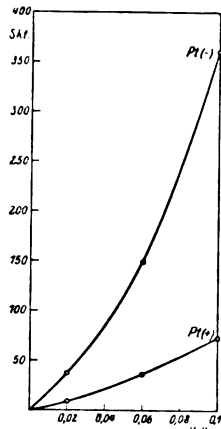


Fig. 2.

eintrat, muß man schließen, daß auch Kupferjodür in reinem Zustande kein Detektor ist.

4. Oxyde, Nitride und Karbide.

Es wurde noch eine große Anzahl von Oxyden, Nitriden und Karbiden untersucht, die größtenteils von E. Friedrich und L. Sittig (11) in besonders reinem Zustande hergestellt und mir freundlichst zur Verfügung gestellt waren. Hierfür spreche ich Herrn Dr. E. Friedrich meinen besten Dank aus. Die Präparate sind dieselben, welche die beiden Herren auf Leitfähigkeit usw. untersucht haben; sie stellten meistens größere Stücke dar, die durch Sinterung bei hoher Temperatur kompakt gemacht waren. Die übrigen Präparate waren aus reinstem Ausgangsmaterial von mir hergestellt. Es wurden folgende Substanzen untersucht.

A. Gesättigte Oxyde.

1. CdO gepreßt;
2. CdO bei 900° gebrannt;
3. ZnO ;
4. Cr_2O_3 bei 1800° gebrannt;
5. HgO ;
6. Ni_2O_3 ;
7. V_2O_5 ;
8. WO_3 .

4—8 zeigten keine Leitfähigkeit.

B. Ungesättigte Oxyde.

1. Mo_2O_5 ;
2. MoO_2 ;
3. niedriges Titanoxyd, geschmolzen;
4. V_2O_3 ;
5. WO_2 ;
6. W_2O_5 ;
7. WO_2 in N geschmolzen;
8. UO_2 | keine Leitfähigkeit!
9. U_3O_8 |

C. Nitride.

1. TiN hochgesintert;
 2. $(TiN)_4 + 1 C$ im Kohlenofen geschmolzen;
 3. VN hochgesintert;
 4. VN hochgesintert, sehr hart und brüchig;
 5. ScN hochgesintert;
 6. ZrN hochgesintert, sehr oxydhaltig.
- 5 und 6 keine Leitfähigkeit!

D. Karbide.

1. BC im Kohlenofen geschmolzen;
2. MoC hochgesintert,
3. NbC geschmolzen;
4. TaC im Kohlenofen bis 3800° abs. erhitzt;
5. TiC hochgesintert;
6. VC im Kohlenofen geschmolzen;
7. VC in der Präparatur gesintert.

Bei keiner von diesen Substanzen wurde eine Detektorwirkung beobachtet.

5. Zinksulfid.

Von H. Zahn (12) ist eine Detektorwirkung beim belichteten Zinksulfid entdeckt worden. Da es möglich erschien, daß dieser Versuch mir einen Fingerzeig für die Erklärung des Problems geben könnte, habe ich eine Reihe von Experimenten mit dieser Substanz aufgestellt. Es waren mir vier verschiedene Präparate von Herrn Prof. Dr. Ernst hier freundlichst zur Verfügung gestellt worden, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche,

1. Zinksulfid aus Schauinsland bei Freiburg i. Br.,
2. Zinksulfid aus Cumberland,
3. Zinksulfid, Santander,
4. Zinksulfid aus Jasper, Mass. (U. S. A.).

Die eine Fläche der Kristalle wurde möglichst eben geschliffen und fest gegen diese Fläche Silberfolie gepreßt; die andere Elektrode bildete eine Platinspitze. Da alle vier Kristalle einen sehr großen Widerstand besaßen und trotz Spannungen bis zu 10 Volt keine Galvanometerauslässe zu erzielen waren, wurden sie mit einem Dolezalekschen Quadrantelektrometer untersucht. Trotz der großen Empfindlichkeit desselben erhielt ich

nur bei den beiden ersten Kristallen Leitfähigkeit und auch Detektorwirkung. Daraufhin wurden die Kristalle mit einer Quecksilberlampe belichtet. Alle vier Kristalle zeigten jetzt eine Detektorwirkung. Am deutlichsten ausgeprägt war sie bei Zinksulfid, Schauinsland. Die Detektorwirkung, die auch schon vorher vorhanden war, wurde durch die Belichtung wesentlich verstärkt (Fig. 3). In allen Fällen war die negative

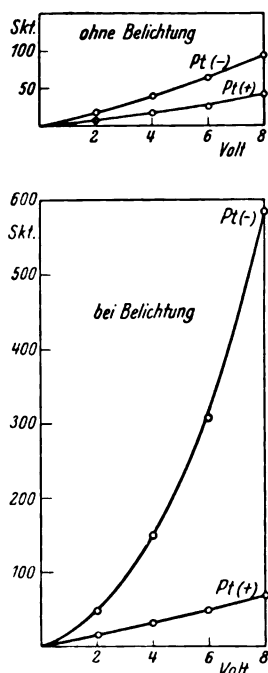


Fig. 3.

Richtung die bevorzugte, also $Pt(-)$ größer $Pt(+)$.

Diese Versuche bestätigen und erweitern die Ergebnisse von Zahn(12) und Gudden und Pohl. Sie zeigen: Zinksulfid ist in reinem Zustande ein Isolator, durch Belichtung mit ultraviolettem Licht wird es ein Leiter und zeigt dann Detektorwirkung. Leitende, verunreinigte Sulfide sind auch ohne Belichtung Gleichrichter. Die Wirkung wird durch Belichtung außerordentlich verstärkt.

Bei gepreßten Pulvern, z. B. ZnO und CdO , habe ich durch Belichtung keine Leitfähigkeitszunahme und Detektorwirkung erzielt. Es ist dieses nicht wunderbar, da bei den vielen Übergangsstellen der Elektronenweg stark gestört wird.

IV. Besprechung der Hypothesen, welche zur Erklärung der Detektorwirkung aufgestellt worden sind.

Bevor ich dazu übergehe, zu prüfen, wie meine Versuche die bisher aufgestellten Detektorhypo-

thesen bestätigen bzw. widerlegen, möchte ich zunächst kurz zusammenstellen, was nach meiner Meinung experimentell sichergestellt ist.

1. Eine Detektorwirkung tritt auf bei sehr ungleich großen Elektroden, oder falls die Elektroden gleich groß sind, nur wenn auf irgendeine Weise z. B. Belichtung oder verschiedener Kontakt, dafür Sorge getragen wird, daß die eine Elektrode berührende Seite des Präparates verschieden von der anderen Seite ist (vgl. Versuch von Zahn(12)). Daß eine Detektorwirkung vorhanden ist, wenn der Kontakt in den beiden Enden der Detektorsubstanz verschieden ist, geht daraus hervor, daß in dem bekannten Gleichrichter von Siemens & Halske beinahe Unipolarität auftritt. Die Cu_2O -Kristalle, welche hier die Detektorwirkung bedingen, sind auf der einen Seite fest in Kupfer eingebettet, während sie auf der anderen Seite lose von Kupfer berührt werden (vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit).

2. Wir haben es bei den Detektoren stets mit elektronisch leitenden Substanzen zu tun.

3. Reine Metalle zeigen keine Wirkung.

4. Auch reine Halbleiter zeigen keine Detektorwirkung. Ich kenne keinen Stoff, der in absolut reinem Zustande Detektorwirkung zeigt (vgl. meine Versuche mit PbS und Tellur). Wir müssen somit schließen, daß Verunreinigungen bzw. Störungen im Gitteraufbau die Bedingung für die Gleichrichterwirkung sind. Bereits Weigel(13) ist zu dem Ergebnis gekommen, daß natürliche Kristalle nur dann die Detektorwirkung zeigen, wenn sie stark zerklüftet sind, was mit meinen Ergebnissen übereinstimmt.

5. Die bevorzugte Stromrichtung ist stets eindeutig; z. B. ist bei dem auf niedriger Temperatur erwärmten, chemisch hergestellten Bleisulfid $Pt(-)$ stets größer als $Pt(+)$; bei den sublimierten Präparaten kann sich die Stromrichtung umkehren, falls die Präparate noch Verunreinigungen enthalten. Werden letztere entfernt, so hört die Detektorwirkung auf.

Eine Theorie der Detektorwirkung ist von Schottky(14) gegeben worden. Er führt den Begriff der Übergangsarbeit von Elektronen von einem Leiter in einen anderen ein. Diese Arbeit fällt verschieden in beiden Richtungen aus und hängt außerdem noch stark von der Spannung und dem Abstand beider Leiter voneinander ab. Bei einem PbS -Detektor denkt sich Schottky den Vorgang folgendermaßen: Die Spitze berührt nur die Schwefelatome und diese verhindern das direkte Berühren mit der leitenden Komponente des Kristalles den Pb -Atomen, oder die Spitze kommt hauptsächlich mit den Bleiatomen in Berührung. Der bevorzugte Strom kehrt sich um. Schließlich kann die Spitze sowohl mit

Kationen als auch mit Anionen in Berührung kommen, dann erweist sich die Stelle als nicht gut ansprechend. Stransky (15) hat die Theorie von Schottky erweitert, indem er die Atomdeformation heranzieht. Durch den Berührungsdruck, der bei geringer Auflagefläche sehr groß sein kann, gehen die heteropolaren Verbindungen durch die Deformation vorzugsweise des Anions in homöopolare über. Im homöopolaren Zustande sind aber geringere Kräfte zur Elektronenemission erforderlich als im heteropolaren. Also ist zur Erzielung einer Ventilwirkung erstens eine heteropolar leicht deformierbare Verbindung und zweitens ein hinreichender Aufladedruck nötig.

Meine Versuche stehen mit diesen Theorien nicht im Einklang; denn reines PbS ist gar kein Detektor, vielmehr ist die Detektorwirkung an Verunreinigungen gebunden.

Von G. Reissaus (16) ist das Gesetz aufgestellt worden, daß der Elektronenstrom stets von der Spitze zur Fläche eines Detektorsystems fließt. Die metallische Spitze und der Kristall können aber ihre Stelle vertauschen, wenn der Kristall Risse hat; denn ein Riß ist stets von einer Anzahl von Kristallecken begrenzt. Nach dieser Theorie wäre bei dem chemisch hergestellten PbS das Platin die Spitze und bei dem einmal sublimierten und darauf gepreßten Pulver bilden die PbS -Kriställchen die Spitze. Bei dem zweimal sublimierten Präparat wäre zu erwarten gewesen, daß ebenfalls die PbS -Kriställchen die Spitzen bilden. Tatsächlich ist es aber kein Detektor.¹⁾

6. H. Zahn (12) vermutet nach seinen Versuchen mit Zinkblende, daß die Detektorwirkung in erster Linie mit dem Sekundärstrom in Verbindung zu bringen ist. Von ihm stammt folgender Versuch mit Zinksulfid.

Zwischen zwei Wasserelektroden, in der Fig. 4 als A und B bezeichnet, befand sich ein

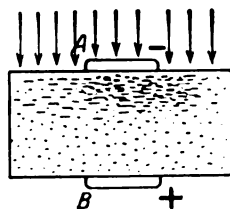


Fig. 4.

Zinksulfidkristall, der in Richtung der Pfeile beleuchtet wurde. Licht erzeugt neue Träger, deren Konzentration bei A groß ist. Wird nun die Elektrode A mit dem negativen Pol verbunden,

¹⁾ In einer demnächst erscheinenden Arbeit wird bewiesen, daß diese Theorie mit einer Reihe von anderen Tatsachen im Widerspruch steht.

so wandern diese Elektronen nach B . Hierbei bilden sich infolge Gitterauflockerung Ionen und damit steigert sich die Leitfähigkeit durch die ganze Masse. Machen wir dagegen A positiv, so wandern die Elektronen, die sich in überwiegender Mehrzahl bei A befinden, nicht durch die ganze Masse, es bildet sich eine geringere Gitterauflockerung aus, der Sekundärstrom ist daher klein. Wir haben also Detektorwirkung trotz gleich großer Elektroden, weil das Licht eine überwiegende Vermehrung der Elektronen an der einen Elektrode bewirkt.

Um die Detektorwirkung bei dem verunreinigten ohne Licht leitenden Zinksulfid zu erklären, habe ich mir folgende Vorstellung gebildet. Es ist zunächst selbstverständlich, daß man bei gleich großen Elektroden keine Detektorwirkung erhält. Wir machen jetzt die Elektroden sehr verschieden groß, wählen etwa eine Spitze und eine Fläche; offenbar sind dann für die Stärke des Stromes die Widerstandsverhältnisse an der Spitze maßgebend. Es können nun zwei Fälle eintreten:

1. Die Elektronen wandern schneller weg als sie aus der Spitze austreten. Bei negativer Ladung der Spitze bildet sich eine $+$ -Raumladung um A (Fig. 5a, A sei die Spitze und B die Fläche)

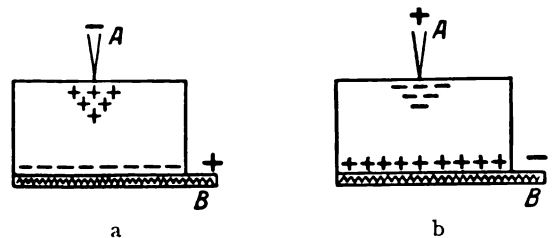


Fig. 5.

und bei positiver Ladung von A eine $-$ -Raumladung aus (Fig. 5b). Bei B ist die Dichte dieser Raumladung wegen der Größe von B verschwindend klein. Da die positive Raumladung in dem ersten Falle (5a) ebenso groß ist wie die negative im zweiten (5b), so ist keine Ursache für eine Detektorwirkung vorhanden. Ich nehme nun an, daß die Elektronen um die Spitze (Fig. 5b) das Kristallgefüge lockern; es bildet sich hier infolge dieser Sekundärwirkung ein Raum von großer Leitfähigkeit aus. An der großen Elektrode B wird sich beim Austritt eines Elektrons aus dem Sulfid zwar ebenfalls eine Stelle von geringer Leitfähigkeit bilden; es bleiben aber wegen der Größe der Elektrode viele Stellen, wo die Konzentration der Elektronen und damit die Leitfähigkeit die normale ist, so daß der Strom ungehindert diese Stellen passieren kann. Sie gehen dadurch ebenfalls in Stellen von geringerer Leitfähigkeit über, aber dafür bilden sich durch Zuwandern von Elektronen wieder neue normale

Stellen. Erst bei großer Stromstärke werden alle B berührenden Stellen infolge Entfernens der Elektronen in den schlechtleitenden Zustand übergeführt; dann ist die Verfestigung bei B gleich der Lockerung bei der Spitze A . In Fig. 5a wandern die Elektronen von A weg; infolge der überschüssigen positiven Ladung bildet sich hier ein Raum von großem Widerstand aus und es liegen die Verhältnisse wie bei Fig. 5b, nur mit umgekehrtem Vorzeichen. Der übrige Teil des Kristalls braucht nicht berücksichtigt zu werden, da sich hier keine nennenswerte positive und negative Ladung ausbildet und der durch die Wanderung der Elektronen hervorgerufene Sekundärstrom in beiden Richtungen gleich ist. Wir haben somit Detektorwirkung und zwar ist $Pt (+)$ größer $Pt (-)$. Bei großen Stromstärken wird aber diese Detektorwirkung aufhören.

2. Die Elektronen wandern langsamer weg als sie aus der Spitze austreten. Jetzt liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt wie bei 1. und wir haben $Pt (-)$ größer $Pt (+)$ wie das z. B. bei Zinksulfid der Fall ist.

Wir gehen jetzt zu einem viel besseren Leiter, z. B. PbS über. Auch hier kann sich, wie man aus der Analogie mit anderen Sulfiden schließen muß, ein Sekundärstrom ausbilden. Ich mache nun die Annahme, daß die beim PbS sekundär sich bildenden Teilchen nicht wie bei ZnS aus Ionen, sondern aus Elektronen bestehen. Auch Gudden (17) hält es für möglich, daß die Träger des Sekundärstroms Elektronen sein können. Bei kompakten Massen, dem geschmolzenen PbS oder großen Kristallen kann sich wegen der großen Leitfähigkeit ebensowenig eine Raumladung ausbilden wie bei den Metallen. Wir haben also keine Detektorwirkung, wie das ja auch meine Versuche zeigen. Bei einem Präparat, das durch Zusammenpressen von kleinen Kriställchen hergestellt ist, bilden die vielen Wände der einzelnen Kristalle bzw. andere Verunreinigungen Störungen für die Bahnen der Elektronen. Infolgedessen können sich Raumladungen ausbilden und je nach dem Fall 1 bzw. 2 ist $Pt (+)$ größer $Pt (-)$ oder umgekehrt. Dies beobachten wir bei dem stark erhitzten oder einmal sublimierten PbS und in vielen in der Natur vorkommenden PbS -Mineralien; je nach der Stelle, die wir untersuchen, ist $Pt (+)$ größer $Pt (-)$ oder umgekehrt.

Das auf chemischem Wege hergestellte PbS enthält, wie die Versuche gezeigt haben, ungeheure Mengen von Gasen, die erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur (500—700°) entweichen. Die Gase können nicht lose an der Oberfläche der Kristalle adhären, da sie in diesem Falle verhältnismäßig leicht entfernt werden müßten. Daß sie erst bei so hoher Temperatur

entweichen, läßt sich nur erklären, wenn wir annehmen, daß das Bleisulfid eine dünne Haut bildet, welche die Gase umhüllt; erst wenn der Druck des Gases sehr groß ist, wird die Hülle gesprengt und das Gas kann entweichen. Nun ist bekannt, daß bei Metallen der Widerstand mit abnehmender Schichtdicke wegen Abnahme der freien Weglänge stark zunimmt¹⁾. Dasselbe wird sicher auch beim Bleisulfid der Fall sein. Stellen wir daher ein Präparat aus gefällttem Bleisulfid her, so werden aus dem oben erwähnten Grunde (der vielen Störungen durch die Verunreinigungen) und wegen der geringen Leitfähigkeit der Wände der Mikrokristalle die Elektronen nur sehr kleine Wege zurücklegen können. Es können sich daher starke Raumladungen ausbilden. Eine negative Raumladung bewirkt einen sekundären Elektronenstrom. Eine positive Raumladung fängt die Elektronen auf und läßt sie nicht bis zur Elektrode gelangen. Diese Stellen sind daher schlechte Leiter. Da die Elektronen wegen der vielen Störungen langsamer wegwandern als sie aus der Spitze austreten, ist $Pt (-)$ größer $Pt (+)$, wie das ja auch ausnahmslos beobachtet wird.

Um die Erscheinungen zu erklären, werden so zwei Hypothesen aufgestellt, nämlich erstens, daß sich Raumladungen ausbilden und zweitens, daß die Elektronen Sekundärströme ausbilden, die je nach der chemischen Natur des Detektors aus Ionen oder Elektronen bestehen. Wir haben im Vorhergehenden angenommen, daß die Spitze den Kristall direkt berührt, daß somit der Kontakt ein fester ist. Es ist klar, daß bei Körpern, bei denen die Detektorwirkung schwach ausgebildet ist, je nach der Stärke des Kontaktes das Vorzeichen des bevorzugten Stromes sich umkehren kann, da bei stärkerem Kontakt mehr zufließen als abfließen kann und bei einem schlechteren Kontakt das Umgekehrte der Fall sein kann. Andere Verhältnisse müssen auftreten, wenn der Kontakt ein sehr loser ist, d. h. wenn Spitze und Detektor durch eine adhärende Gasschicht voneinander getrennt sind (20).

Man kann das Detektorproblem auch noch von einem anderen Gesichtspunkt betrachten. Nach Peltier gibt bekanntlich ein elektrischer Strom zwischen zwei verschiedenen Metallen eine Temperaturdifferenz. Die hierbei aus- bzw. eintretende Wärme muß von einem sekundären Prozeß herrühren; primär werden Elektronen übergeführt, welche sekundär auf irgendeine Weise ihre Energie auf die Moleküle übertragen, deren lebendige Kraft vergrößern bzw. verkleinern, was sich als Wärme bemerkbar macht. Man kann nun die Annahme machen,

1) Vgl. Pogany (18 u. Braunbek (19).

daß die Energie der übergegangenen Elektronen auch in andere Energieformen übergehen kann, z. B. in Lockerung des Kristallgitters, also Steigerung der Leitfähigkeit. Wir werden dann je nach dem Vorzeichen der entwickelten Wärme Verfestigung bzw. Lockerung des Kristallgitters haben, entsprechend der bekannten thermodynamischen Formel

$$q = \pm T \cdot \frac{de}{dt},$$

wo q die in der Lötstelle absorbierte Wärme bedeutet, wenn durch die Lötstelle die Einheit der Elektrizitätsmenge strömt und $\frac{de}{dt}$ die Änderung des Potentials mit der Temperatur.

Zugunsten dieser Auffassung spricht, daß gerade die Stoffe, welche gute Detektoren sind, in der thermoelektrischen Reihe sehr hoch stehen: z. B. steht Bleiglanz sogar über Wismut¹⁾ und dasselbe gilt von zahlreichen Sulfiden und Oxyden.

Versuche sind im Gange, um die im Vorhergehenden angenommenen Raumladungen direkt nachzuweisen, den Einfluß der adhärierenden Gasschichten festzustellen und den Zusammenhang mit dem Peltier-Effekt näher zu prüfen.

V. Ergebnisse.

1. Während das chemisch hergestellte PbS nach gelindem Erhitzen ein guter Detektor ist, nimmt die Wirkung ab, wenn man es durch Sublimation im Vakuum reinigt. Die Detektorwirkung kann sogar ganz zum Verschwinden gebracht werden, wenn man durch mehrmalige Sublimation im Vakuum die letzten Spuren der Verunreinigung entfernt.

2. Damit eine Detektorwirkung auftreten soll, darf der Kontakt zwischen den einzelnen Kriställchen nicht allzu schlecht sein, er darf aber auch nicht ein zu guter sein, da sonst wie beim geschmolzenen PbS rein metallische Leitung entsprechend dem Ohmschen Gesetz auftritt.

3. Damit bei dem weitgehend gereinigten PbS eine Detektorwirkung auftritt, muß das Präparat eine Verunreinigung enthalten. Die kompakten festen Kristalle von PbS , welche keine Detektorwirkung zeigen, geben auch keine Detektorwirkung, wenn sie mit H_2O , H_2S , S oder $PbSO_4$ getränkt werden. Die Frage, ob die Verunreinigungen an sich die Ursache der Detektorwirkung sind oder dadurch wirken, daß sie die Struktur des Kristalls verändern, etwa Lockerstellen bilden, läßt sich auf Grund dieser Versuche nicht entscheiden.

1) Vgl. A. Abt. (21).

4. Absolut gereinigtes Tellur zeigt ebenso wenig wie reines PbS eine Detektorwirkung, Verunreinigungen vermögen sie aber hervorzurufen.

5. Kupferjodür in Gegenwart von Jod ist ein guter Detektor.

6. Bei keinem der vielen künstlich hergestellten reinen Oxyden, Nitriden und Karbiden wurde eine Detektorwirkung beobachtet.

7. Zinksulfid ist in reinem Zustande ein Isolator, durch Belichtung mit ultraviolettem Licht wird es ein Leiter und zeigt dann Detektorwirkung. Leitende, verunreinigte Zinksulfide sind auch ohne Belichtung Gleichrichter; diese Wirkung wird durch Belichtung außerordentlich verstärkt.

8. Zum Schluß wird versucht, die Erscheinungen zu deuten.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut in Münster i. W. ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, für seinen stets gewährten Rat und seine unermüdete Hilfe herzlichst zu danken. Ebenso danke ich der Gesellschaft zur Förderung der Westfälischen Wilhelms-Universität für mir zur Verfügung gestellte Mittel.

Literaturverzeichnis.

- 1) Fr. Trey, Physik. Zeitschr. **28**, 849, 1925.
- 2) H. Lücke, Physik. Zeitschr. **28**, 213, 1927.
- 3) Th. Sieger, Diss. Münster i. W. 1928.
- 4) Thieme, Physik. Zeitschr. **17**, 615, 1916.
- 5) A. Schleede und H. Buggisch, Physik. Zeitschr. **28**, 174, 1927.
- 6) P. Collet, Ann. de phys. **15**, 356, 1921.
- 7) Pélabon, Physik. Berichte **8**, 1064, 1927.
- 8) L. W. Austin, Physik. Zeitschr. **8**, 600, 1907 und **9**, 253, 1908.
- 9) E. Cohen und J. F. Kröner, Zeitschr. f. phys. Chemie **82**, 587, 1913.
- 10) E. Habann, Zeitschr. f. techn. Physik **10**, 25, 1929.
- 11) E. Friedrich und L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. und allg. Chemie **145**, 127, 1925.
- 12) H. Zahn, Zeitschr. f. Physik **8**, 389, 1922.
- 13) O. Weigel, Neues Jahrbuch der Mineralogie **21**, 325, 1905.
- 14) Schottky, Zeitschr. f. Physik **14**, 99, 1923.
- 15) Stransky, Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 140, 1924.
- 16) G. Reißaus, Physik. Zeitschr. **29**, 223, 1928.
- 17) Gudden, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **3**, 153, 1924.
- 18) Pogány, Ann. der Physik **49**, 532, 1916.
- 19) W. Braunbek, Zeitschr. f. Physik **59**, 191, 1930.
- 20) Vgl. R. H. Goddard, Physical. Review **34**, 423, 1912; H. Rohmann, Physik. Zeitschr. **21**, 417, 699, 1920.
- 21) A. Abt, Ann. der Physik **2**, 279, 1900.

(Eingegangen 28. Januar 1930.)



Fig. 3.



Fig. 5.

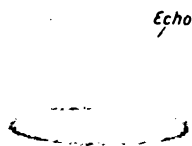


Fig. 6a.



Fig. 6b.

Eine Methode zur Untersuchung von Echos bei der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in der Atmosphäre.

Von Georg Goubau.

Mit Tafel III.

Die Anordnung im Sender ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Die kurzen Impulse, die

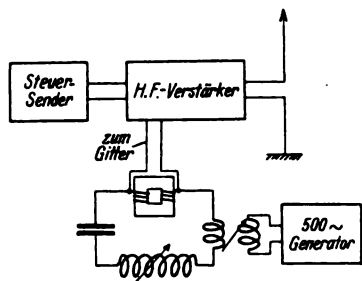


Fig. 1.

zur Modulation des Senders dienen, werden durch eine stark gesättigte Eisendrossel hergestellt, die in einen Kondensatorkreis geschaltet ist, welcher von einem 500-Perioden-Generator gespeist wird. Der zeitliche Verlauf der Spannung an der Drossel bei sinusförmigem Magnetisierungsstrom ist aus Fig. 2 ersichtlich.

Der Sender besteht aus einem Steuersender und einem neutralisierten Hochfrequenzverstärker. Die Gitter der Hochfrequenz-Verstärkerröhren haben so starke negative Vorspannung, daß im

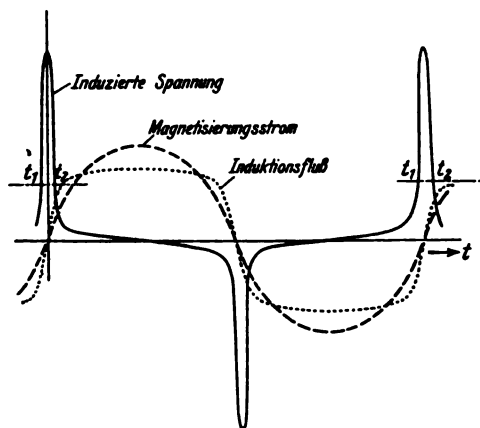


Fig. 2.

Ruhezustand kein Anodenstrom und somit auch kein Antennenstrom fließt. In die Gitterableitung wird die Eisendrossel eingeschaltet (Fig. 1), und man kann bei genügend hoher negativer Vorspannung erreichen, daß nur in dem kurzen Zeitintervall t_1-t_2 (Fig. 2) der Anodenstrom fließt.

Man kommt auf diese Weise für die ausgestrahlten Wellengruppen auf eine Zeitdauer

(t_1-t_2 Fig. 2) von weniger als $1/10\,000$ Sek. bei einer Wellenlänge von ungefähr 500 m. Der Verlauf des Antennenstromes ist aus dem Bild (Fig. 3) ersichtlich, das mit einer Braunschen Röhre erhalten wurde. Die horizontale sinusförmige Hilfsablenkung zur Erzielung eines stehenden Bildes am Schirm der Röhre erfolgte magnetisch mit dem Strom eines Kondensatorkreises, der ebenfalls durch den 500-Perioden-Generator gespeist wurde. Die vertikale Ablenkung, die den Verlauf des Antennenstromes wiedergibt, erfolgte elektrostatisch, wobei die nötigen Spannungen direkt aus der Antenne induziert wurden.

Die Empfangsanordnung zerfällt in zwei Teile. Der untere Teil in Fig. 4 ist der eigentliche Empfänger. Dieser ist so dimensioniert, daß er die Signale möglichst ohne Verbreiterung aufnimmt, verstärkt und gleichrichtet. Bei jedem Signal des Senders gibt er dem Ablenkungskondensator $A-B$ der Braunschen Röhre eine Ladung,

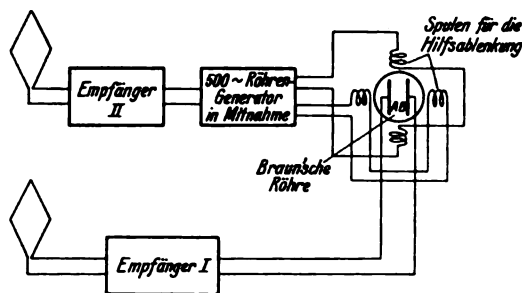


Fig. 4.

so daß der Fluoreszenzfleck für die Dauer des Impulses in Richtung des elektrischen Feldes zwischen $A-B$ abgelenkt wird.

Der zweite Teil der Empfangsanordnung besteht aus einem Röhrengenerator, der den 500-Periodenstrom für die magnetische Hilfsablenkung in der Braunschen Röhre liefert. Dieser Röhrengenerator muß, damit man stehende Bilder erhält, mit der Grundperiode der ausgesandten Impulse, d. h. mit dem 500-Perioden-Generator im Sender synchronisiert werden. Dies geschieht dadurch, daß man mit einem zweiten Empfänger, einem normalen Rundfunkempfänger (oberer Teil von Fig. 4), dieselben Impulse, wie mit Empfänger I aufnimmt¹⁾, verstärkt und auf den Röhrengenerator einwirken läßt, so daß dessen Frequenz mitgenommen wird. Auf diese Weise folgt dann auch die Frequenz des Röhrengenerators automatisch kleinen Schwankungen der 500-Perioden-Maschine im Sender.

1) Anm. bei der Korrektur: Nach neueren Versuchen wird hierzu gleichzeitig Empfänger I verwendet.

Das Bild, das man am Schirm der Braunschen Röhre bekommt, wenn nur das Signal des Senders wirkt, ist bei Verwendung eines kreisförmigen Drehfeldes zur Hilfsablenkung von der Form Fig. 5. Fig. 6a und 6b zeigen Bilder bei elliptischem Drehfeld mit einem bzw. mit zwei Echos; sie sind in 50 km Entfernung vom Sender aufgenommen worden. Da ein voller Umlauf des Flecks $\frac{1}{500}$ Sek. entspricht und da man Abstände zwischen Signal und Echo bzw. zwischen zwei Echos von $\frac{1}{20}$ der Periode, wie sie Fig. 6b zeigt, noch gut trennen kann, so genügt das Auflösungsvermögen der Anordnung für zwei Zeichen, deren Laufzeitunterschied $\frac{1}{10000}$ Sek. beträgt, was ungefähr einem Wegunterschied von 30 km entspricht.

Der Vorteil der Anordnung liegt in ihrer Einfachheit und leichten Bedienbarkeit, sowie darin, daß unperiodische Zeichen wie atmosphärische Störungen nicht in Erscheinung treten, jedenfalls solange sie unter einer gewissen Grenze bleiben. Die Expositionszeit für photographische Aufnahmen bei Betrieb der Braunschen Röhre mit einer ganz kleinen Influenzmaschine ist ungefähr $\frac{1}{2}$ Sek. Während dieser Zeit sind die Echos im allgemeinen konstant.

Die Methode ist auf Veranlassung von Herrn Prof. Zenneck mit gütiger Unterstützung der Notgemeinschaft ausgearbeitet worden, um die im Norden der Alpen auftretenden Echos zu messen.

Über die Ergebnisse dieser Messungen, die unter freundlicher Mitarbeit des Reichspost-Zentralamtes (TRA) München ausgeführt werden, wird später berichtet werden.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 31. Januar 1930.)

Ein einfaches Übungsgerät zum Nachweis des Gesetzes von Gay-Lussac und zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der Luft.

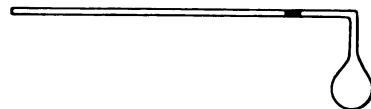
Von W. Widder.

An einem Glaskolben von etwa 250 ccm Inhalt wird ein rechtwinkelig umgebogenes Kapillarrohr (innere Weite ungefähr 1 mm) von 1,10 m Länge angefügt, dessen längerer, wagrechter Teil etwa 1 m lang ist und bei gleicher Temperatur in Kolben und Kapillare ungefähr 80 cm vom zugeschmolzenen Ende entfernt einen 2–3 cm langen Quecksilberfaden enthält. Kolben und

Kapillare werden (bei trockener Luft) aneinander geschmolzen. Nahe an die Kapillare bringt man durch Stativ einen Meterstab (mm-Teilung) so heran, daß am zugeschmolzenen Ende der Kapillare die Teilung beginnt. Der Glaskolben wird durch Stativ und Klemme in einem Kochbecher festgehalten und taucht darin bis zur Kapillare vollständig in Wasser. Ein aufgehängtes Thermometer gibt die Temperatur des Wasserbades und der im Kolben eingeschlossenen Luft an.

Man erwärmt nun durch eine Bunsenflamme nicht zu schnell das Wasser, liest den jeweiligen Stand des links vom Quecksilberfaden in der Kapillare abgesperrten Luftvolumens ab, dabei immer — wegen der Trägheit des Quecksilberfadens — die Kapillare mit der Spitze eines Fingers leicht erschütternd.

Das Volumen der Luft im Kolben und in der Kapillare rechts vom Quecksilberfaden kann ohne Bedenken für diesen Zweck als konstant



betrachtet werden, während das links vom Quecksilberfaden eingeschlossene Luftvolumen (v) seine Temperatur behält (keine Zugluft!).

Ein Versuchsbeispiel soll das Weitere erläutern. Sind $p_1, p_2, \dots$ die Drücke der bei den Temperaturen $t_1^0, t_2^0, \dots$ rechts vom Quecksilberfaden, $v_1, v_2, \dots$ die durch diese Werte bedingten Volumina der anderen, links vom Quecksilberfaden (in der Kapillare) eingeschlossenen Luftmenge, so ist nach dem Gesetz von Mariotte

$$p_1 : p_2 : \dots = \frac{1}{v_1} : \frac{1}{v_2} : \dots$$

In Verwertung dieses Gedankens wurde das Ergebnis einer Versuchsreihe folgendermaßen niedergelegt:

t^0	v (cm)	Zugabe von $\log v$	Zugabe von $\log \frac{1}{v}$	p („Einheiten“)	Unterschied
40	79,0	89 763	10 237	12 658	397
50	76,6	88 423	11 577	13 055	404
60	74,3	87 099	12 901	13 459	410
70	72,1	85 794	14 206	13 869	396
80	70,1	84 572	15 428	14 265	

Die Spalte der Druckunterschiede (397, 404, 410, 396) zeigt bereits eindringlich, daß mit gleicher Zunahme der Temperatur auch eine gleiche Zunahme des Druckes verbunden ist. Es

ist also wohl auch

$$\begin{aligned} p - p_0 &= p_0 \gamma t, \\ p &= p_0 + p_0 \gamma t. \end{aligned}$$

Somit schreibt man auf Grund der gewonnenen Werte an:

$$p_0 + 40 p_0 \gamma = 12658 \quad (1)$$

$$p_0 + 50 p_0 \gamma = 13055 \quad (2)$$

$$p_0 + 60 p_0 \gamma = 13459 \quad (3)$$

$$p_0 + 70 p_0 \gamma = 13869 \quad (4)$$

$$p_0 + 80 p_0 \gamma = 14265 \quad (5)$$

und daher, addierend:

$$5p_0 + 300 p_0 \gamma = 67306$$

$$\text{oder (I) } p_0 + 60 p_0 \gamma = 13461,2.$$

Bringt man jetzt nacheinander diese letzte Beziehung mit den Beziehungen (1), (2), (4), (5) zusammen, so erhält man für $p_0 \gamma$ bzw. die Werte

$$40,16; 40,62; 40,78; 40,19$$

und als ihr Mittel

$$p_0 \gamma = 40,44.$$

Durch Einsetzen in (I) ergibt sich sodann

$$p_0 = 11034,8$$

und daher

$$\frac{1}{\gamma} = 272,9.$$

Endlich zeigt man jetzt auf Grund der beobachteten Ergebnisse noch, daß für $T = 273 + t$ die Quotienten $\frac{p}{T}$ konstant sind; unsere Werte ergeben:

t^0	$T = 273 + t$	p	$\frac{p}{T} (= \frac{p_0}{T_0} = p_0 \gamma)$
40	313	12658	40,44
50	323	13055	40,42
60	333	13459	40,42
70	343	13869	40,44
80	353	14265	40,41

Man kann auch anders verfahren, wenn man bedenkt, daß aus

$$\begin{aligned} v_1 : v_2 &= p_2 : p_1 \\ p_1 &= p_0 (1 + \gamma t_1) \\ p_2 &= p_0 (1 + \gamma t_2) \end{aligned}$$

folgt

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{v_2 t_2 - v_1 t_1}{v_1 - v_2}$$

und auf Grund unserer Beobachtungen nunmehr folgende Tafel anlegt:

t^0	v	$v t$
40	79,0	3160
50	76,6	3830
60	74,3	4458
70	72,1	5047
80	70,1	5608

Durch Kombination von irgend zwei dieser fünf Zeilen ergaben sich für $\frac{1}{\gamma}$ die folgenden Werte:

	50°	60°	70°	80°
40°	279	276	273	275
50°		273	270	274
60°			268	274
70°				281

(Mittel: 274)

Andere Versuchsreihen, auch mit kleineren (5°) und mehr Temperaturintervallen, zeigten ebenfalls stets sehr gute Ergebnisse (Fehler meist unter 1 Proz.).

(Eingegangen 10. Februar 1930.)

Zur Blitzforschung.

Zugleich eine Erwiderung auf B. Walters Aufsatz (Physikalische Zeitschrift, 30, 261-267, 1929).

Von Oskar Prochnow.

Mit Tafel IV.

Zur Erörterung steht die Echtheit der auf den Tafeln 93, 94 und 160 meines Buches „Erdball und Weltall“, Band II (Verlag H. Bermühler) wiedergegebenen Erscheinungen. Herr Professor Dr. B. Walter-Hamburg sieht diese sämtlich als Trugbilder an, als Bilder künstlicher Lichtquellen; ich halte meine Auffassung aufrecht, daß es sich um Abbildungen von Naturerscheinungen, nämlich von Kugelblitzen, handelt.

I. Zur Haunspergerschen Kugelblitz-Aufnahme.

Herr Walter folgert: „Kann es also hiernach keinem Zweifel mehr unterliegen, daß auch die vermeintlichen Kugelblitzbahnen auf Tafel 160 nichts anderes als die mit bewegter Kamera erhaltenen Bilder mehrerer Straßenlaternen darstellen, so erklären sich nun m. E. auch die beiden anderen Erscheinungen in ähnlicher Weise“ (S. 266). Es wird angenommen, daß die Lichteinwirkungen auf die Filme von einer oder mehreren sehr nahen Lichtquellen herrühren, die im Beobachtungszimmer brannten „und an denen sich

der Beobachter mit seiner geöffneten Kamera ahnungslos vorbeibewegte“. So sollen die mehr oder minder breiten Bahnsuren der Abbildung 1 zustande gekommen sein. Die verschiedene Breite erklärt Herr Walter aus dem verschiedenen Abstände, und die bei den breiteren Streifen größere Unschärfe scheint ihm diesen Ansatz zu bestätigen.

Zu diesen Annahmen kann ich die Erklärung des Herrn Oberamtsrichter C. Haunsperger anführen, daß während des heftigen Gewitters das Licht von der Zentrale ausgeschaltet worden war, daß also im Zimmer überhaupt kein Licht brannte. Wichtig ist die weitere Mitteilung: „Ich glaube mich bestimmt zu erinnern, daß ich noch am gleichen Abend den Film entwickelte, und war sehr erstaunt, als ich den Film als Ganzes entwickelnd, bei der dritten oder vierten Aufnahme, also gegen die Mitte des Films zu, plötzlich auf dem Negativ die schwarze Kugel auftauchen sah“. Diese Aussage ist wichtig, damit nicht die andere Annahme komme, daß der Film vorher belichtet worden wäre. Dem entspricht, daß zwei gegenüberliegende Ränder des Films deutlich zeigen, daß mit der Hand zugeschnitten worden ist, daß also das Bild kein Endbild der Reihe gewesen ist.

Über das Zustandekommen des Blitzkugelbildes — des großen hellen Kreises — macht Herr Walter wieder eine Reihe von Annahmen — anstatt den Aufnehmenden zu befragen. Er meint, die Kamera hätte im Zimmer mit geöffnetem Objektiv auf dem Tische gestanden und sei zufällig auf eine mit Milchglaskuppel umgebene elektrische Lampe gerichtet gewesen, die aber zunächst noch nicht gebrannt habe. „Die Lampe wurde dann, vielleicht nur, um den Apparat zu holen, eingeschaltet und nach einigen Sekunden wieder ausgedreht. Diese Zeit genügte, um das kreisförmige Bild zu entwerfen, welches die Aufnahme zeigt“. Herr Walter errechnet sogar die GröÙe der — angenommenen — Lampenkuppel und kommt auf die GröÙe von 20 cm bei einem Abstand von etwa einem Meter!

Nachdem noch Bemerkungen über die Schärfe der Ränder bei einer solchen Abbildung gemacht worden sind, die ich hier übergehe, kommt für dieselbe Erscheinung eine andere Hypothese, „daß die Lichtquelle in diesem Falle keine Lampenkuppel, sondern eine kreis- oder ellipsenförmige Mattglasscheibe war, wie sie häufig in den zum Korridor führenden Türen der Wohnzimmer angebracht werden, um dem Korridor mehr Licht zuzuführen. Bei dieser Annahme könnten dann auch die im Innern des hellen Kreises der Aufnahme sichtbaren Linien durch entsprechende Linienzüge auf der Glasscheibe entstanden sein“.

Herr Haunsperger hätte aber Herr Walter auf Befragen ohne weiteres erklärt, daß der Apparat nicht mit geöffnetem Verschuß auf dem Tische gestanden habe, daß in dem Zimmer, aus dem die Aufnahme gemacht worden ist, nicht eine Milchglaskuppel gewesen sei, daß auch das Zimmer nach dem Korridor hin nicht eine Glasscheibe in der Tür gehabt habe.

Wie sachlich sind gegenüber diesen Annahmen des Blitzforschers die Bemerkungen des „Laienphotographen“. „Übrigens müÙte Herr Walter, wenn er vom Photographieren auch nur einige Ahnung hat, wissen, daß, selbst wenn der Apparat dem Lampenlicht in irgendeiner Weise nahe gekommen wäre, sich bei kurzer Beleuchtung niemals der Kreis so, wie es zu sehen ist, gebildet hätte. Und bei längerer Belichtungszeit hätten Teile der Lampe selbst aufs Negativ kommen müssen.“ Wenn auch Herr Walter das Negativ nicht gesehen hat, so mußte er doch aus meinen eingehenden Beschreibungen der Abbildungsverhältnisse die große Deckung des Negativs an den Stellen der scheibenförmigen Abbildung erkennen und beachten. Wir müssen daher mit Herrn Haunsperger zu dem Schluß kommen, daß die Beweisführung Walters „gesucht und gekünstelt“, unsachlich und unkritisch ist.

Ich möchte dem Kritiker raten, selbst den Versuch zu machen, ein Negativ wie das Haunspergersche durch Benutzung künstlicher Lichtquellen anzufertigen und dann zu sagen, ob es möglich ist, ohne besondere Zurichtungen und Absichten zum Ergebnis zu kommen!

Für die Echtheit dieser Aufnahme sprechen besonders die folgenden Merkmale:

1. Die Silberabscheidung an den Stellen des kreisförmigen Gebildes ist so dicht, daß man hier nur mit besonders zusammengezogenem Licht einer starken Lichtquelle hindurchleuchtet. Eine solche Abbildung kann nicht durch ahnungsloses Belichten durch eine künstliche Lichtquelle zustandekommen.

2. Die Form der Kreisscheibe des Negativs und die von mir durch eine Zeichnung veranschaulichten im Innern unterscheidbaren Umrisse und Teile (Fig. 2) lassen einen Zweifel an der Echtheit der Photographie nicht zu.

Die abgebildeten Bahnformen entsprechen den Angaben über die Bewegung der Kugelblitze. Ihre Randschärfe ist bei den feineren und gröÙeren die gleiche, soweit man das aus dem Negativ erkennen kann.

Kurz zusammengefaßt liegen hier folgende Hauptmerkmale vor:

1. Die Aufnahme zeigt vier verschiedene Bahnsuren verschiedener Breite mit mäÙiger



Fig. 1. Blitzkugel und Kugelblitzbahnen.

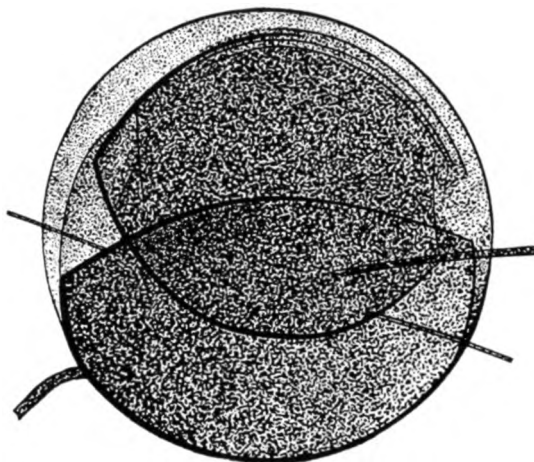


Fig. 2. Schematische Zeichnung der Abgrenzungslinien in der kreisscheibenartigen Abbildung der Blitzkugel der Haunspergerschen Aufnahme.

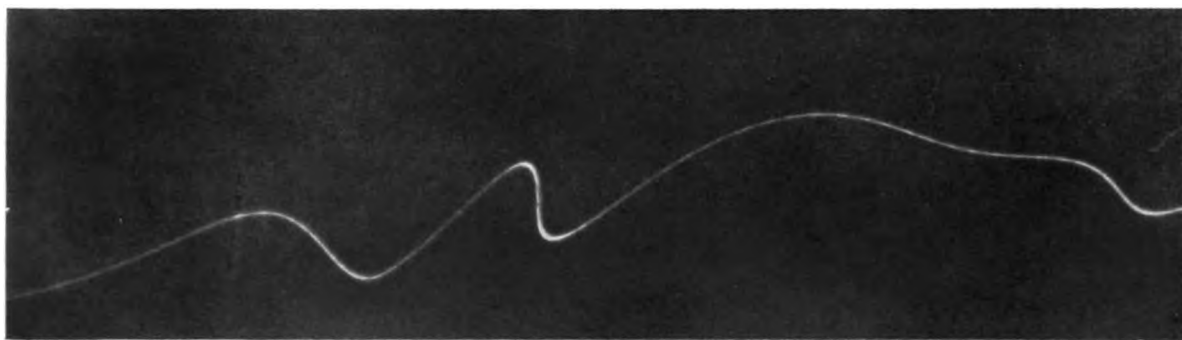


Fig. 3. Perlenschnurartiger Aufbau eines wellenförmigen Bahnstücks eines Kugelblitzes nach der Aufnahme Th. Mettlers.

Randschärfe, von bogigem, teilweise auffallend sinusartigem Verlauf.

2. Die Aufnahme zeigt weiter ein als fast runde Kreisscheibe dargestelltes Lichtgebilde, das bei kräftiger Durchleuchtung zwei deutlich unterscheidbare Hauptteile erkennen läßt. Der obere dieser Teile zeigt nach oben hin mehrere Umrißlinien, die Flächen verschiedener nach innen zunehmender Silberabscheidung begrenzen.

3. Die waagrecht verlaufende Bahnlinie zeigt an der Stelle, wo sie in der Figur der breiten, fast senkrecht verlaufenden Bahnlinie nahe ist, eine dreifache Unstetigkeit.

Es soll hier nicht näher ausgeführt werden, daß alle diese Merkmale nicht so erstaunlich sind und zum größten Teil bei Kugelblitzen bereits beobachtet wurden, so daß sie theoretisch eingeordnet werden können.

II. Zur Mettlerschen Kugelblitzbahn-Aufnahme.

Diese Aufnahme wird von Herrn Walter darauf zurückgeführt, daß mehrere am jenseitigen Rheinufer brennende Lichtquellen — wahrscheinlich Straßenlaternen — bei den regellosen Hin- und Herbewegungen der geöffneten Kamera entsprechend regellose Linienzüge auf die Platte zeichneten. Den „hauptsächlichen Beweis“ für diese Auffassung sieht Walter darin, daß sich „in dieser Aufnahme mehrere solche, an verschiedenen Stellen der Platte auftretende Linienzüge zeigen, die trotz ihrer sonstigen Regellosigkeit doch unter sich in allen Einzelheiten nahezu vollständig übereinstimmen“. Derselbe Einwand war bereits vor der Veröffentlichung von Herrn F. Linke in Frankfurt a. M. erhoben worden, ohne daß ich dadurch von der Unechtheit dieser Aufnahme überzeugt worden wäre.

Jetzt kann ich an Gründen für die Echtheit dieser Aufnahme die folgenden anführen:

1. Wenn man durch Bewegen einer Kamera Lichter abbildet, so entsprechen sich die Linienzüge in weit höherem Grade, als das bei der Mettlerschen Aufnahme der Fall ist. Die Linien verlaufen dann — ich habe mehrere Aufnahmen der Art gemacht — fast genau parallel, während bei der Mettlerschen Aufnahme davon erhebliche Abweichungen vorkommen.

2. Die Deckung der Platte mit dem reduzierten Silber ist an den von den Linien bedeckten Stellen so stark, daß sich das Silber geradezu reliefartig von der Platte abhebt. Macht man dagegen von einer künstlichen Lichtquelle eine solche Aufnahme, so erhält man nur ganz schwache Spuren, wenn es sich nicht um Bogenlampen in glasklarem Gehäuse handelt. Ich habe von einigen Bogenlampen in Milchglas-

kugeln aus 80 m Entfernung mit der z. Z. wohl empfindlichsten Platte (Herzog Orthoisodux) eine Aufnahme mit bewegter Kamera gemacht und nur viel mattere Abbildungen erhalten. Bogenlampen gibt es jedoch nach Herrn Mettlers Angabe in Vallendar nicht.

3. Die Einwirkungen der Lichtquellen können nicht künstlichen Lichtquellen zugeschrieben werden, weil diese nicht die Wellen des Rheins so stark hätten beleuchten können, daß sie sich scharf abgebildet hätten. Bei längerer Belichtung jedoch müßten die Lichtstreifen auf dem Wasser verwischt erscheinen, was jedoch nicht zutrifft. Es lassen sich vielmehr an einer Stelle sieben einzelne beleuchtete Wellen unterscheiden. Die Belichtung muß also in ganz kurzer Zeit durch ein äußerst helles Gebilde erfolgt sein.

4. Einer der Linienzüge verdient besondere Beachtung. Er verläuft in der ausgeprägten Form einer Sinusschwingung über die Platte hin und zurück und läßt an mehreren Stellen einen perlenschnurartigen Aufbau erkennen, wie ihn uns das Bild 3 zeigt. Ich zähle auf dem hier wiedergegebenen Abschnitt über die reichlich vier Schwingungen etwa 60 hellere Stellen. Die Annahme, daß es sich hier um die Abbildung einer Wechselstromlichtquelle handeln könne, scheidet daher aus dem Grunde aus, weil die Wechselzahl von 100 bei einer Periodenzahl von 50 in der Sekunde es nötig gemacht haben müßte, die Bewegung über die reichlich vier Schwingungen in reichlich einer halben Sekunde auszuführen, also etwa 7—8 Schwingungen in der Sekunde. Es darf wohl als sicher gelten, daß man mit seinem Lichtbildgerät, selbst wenn man es wollte, nicht so wackeln kann.

Ich kann demnach den Zweifeln auch nur anraten, selbst den Versuch mit der Abbildung künstlicher Lichter zu machen.¹⁾

1) Über die Blitze beim Gewitter am 30. Juni 1927 über der Rheingegend bei Vallendar schreibt mir Herr Dr. med. Steinkamp aus Vallendar am 25. September 1929:

„Es ist mir allerdings schwer, nach zwei Jahren unter voller Verantwortung noch ein genaues Bild des damaligen Gewitters zu geben. Ich schicke jedoch voraus, daß ich das, was ich sage, auch wirklich gesehen habe.“

Die Blitze, die an dem Abend den Himmel erleuchteten, waren zum größten Teil vollständig waagrecht und zwar in geringer Höhe über dem Rhein-



Fig. 4. Nachzeichnung einer von Dr. med. Steinkamp aus dem Gedächtnis gemachten Skizze von Bahnteilen der über dem Rhein bei Vallendar am 30. Juni 1927 sich bewegenden Blitze.

III. Zur Süringschen Blitzaufnahme.

Drei Punkte sind es hier, in denen sich die Auffassung B. Walters von meiner unterscheidet, Ich hielt und halte es für unwahrscheinlich, daß die fünf hellen Bahnen am linken Rande der Bilder auf den Tafeln IV und V dieser Zeitschrift¹⁾ nacheinander durchlaufen worden sind und durch Windversetzung erklärt werden können. Versucht man, diese Bahnen zu isolieren, so findet man, daß sie weite Strecken sich decken, so daß die Annahme einer perspektivischen Verdeckung der an sich als räumlich getrennt anzunehmenden Bahnen mathematisch unwahrscheinlich genannt werden muß. Das habe ich bereits in meinem Buche „Erdball und Weltall“ kurz angegeben.

Weiter ist es im mathematischen Sinne unwahrscheinlich, daß der von Herrn Walter angenommene Wirbelwind sich über Hunderte von Metern Höhe gleichmäßig erstreckt hat und nach einer Fünftelsekunde wieder gleichmäßig durch die ganze Schichtenfolge einem Zustand gleichförmiger Bewegung gewichen ist.

Schließlich sind doch im Büschel vorstoßende Entladungen bei unseren Geräten bekannt, so daß mein Ansatz nur eine Parallele bedeutet.

Weiter halte ich die Form der geschichteten Blitz zeigt, für so merklich verschieden von der vordem bekannten, daß ich eine Zurückführung

spiegel. Verschiedentlich waren sie zu drei oder vier übereinander, gleich Linien auf einem Blatt Papier. Manchmal wurden die waagerechten Blitze unterbrochen und von Kugelblitzen, die aus größerer Höhe kamen — „unterbrochen“ heißt in der Zeitfolge, nicht in der Blitzlinie. — Soweit ich mich noch aus meinem physikalischen Unterricht erinnere, waren diese Blitze mit elektrischen Entladungen kaum zu vergleichen. Die Schleifenbildungen bei den beobachteten Blitzen waren der Art, wie ich sie wohl am besten hier graphisch darstelle“.

„Die Blitze waren so zahlreich, daß man kaum einen Blitz allein sah; es waren fast immer mehrere da. Ich kann nicht sagen, daß man den Eindruck hatte, als ob einzelne Blitze aus einzelnen Lichtpunkten zusammengesetzt gewesen wären“.

1) Jahrgang 1929.

auf die Stoßionisationserscheinungen in Geißlerischen Röhren nur als Fingerzeig und nicht als Lösung gelten lassen kann.

Schließlich kann ich auch dem nicht beistimmen, daß der so eigenartig geformte, unregelmäßig streifige Lichtschein, den die Tafel 90 meines Buches vergleichsweise gut, wenn auch nicht so wie das Glasbild zeigt, auf den photographisch-chemischen Vorgang zurückgeführt werden könne. Ich weiß, daß man in Kolloiden Streifungserscheinungen hervorrufen kann, doch sind diese regelmäßiger und zeigen nicht eine so eng an die Blitzform sich anlehende Gestalt, wie es auf dem Glasbild der Aufnahme zu erkennen ist.

Zusammenfassung.

Die negative Kritik B. Walters an den Kugelblitzbildern meines Buches „Erdball und Weltall“ wird nicht anerkannt.

Für die Echtheit der Bilder spricht die auffällige Schwärzung der belichteten Negativteile, die auf besonders hohe Helligkeit der dargestellten Gebilde schließen läßt. Weder die Form der Blitzkugel der Haunspergerschen Aufnahme noch die streckenweise perlenschnurartig verjüngte Form der an jenen Stellen sehr deutlich sinusartigen Bahnform aus der Mettlerschen Aufnahme kann künstlich ohne besondere Zurichtungen nachgeahmt werden.

Es geht daher nicht an, diese Bilder als Aufnahmen von „Laien“ abzutun; vielmehr sind sie als wesentliche und seltene Naturkunden zu werten und im Zusammenhang mit den anderen Blitzbildern, insbesondere mit den Perlenschnurblitzen, auszudeuten.

Die Süringsche Blitzaufnahme läßt bezüglich der kräftigen Randentladungen, der streifig-faserigen geschichteten Querentladung sowie des eigenartig strukturierten Lichtscheins die von mir bei ihrer Veröffentlichung gegebene Deutung durchaus zu.

(Eingegangen im Mai 1929.)

BESPRECHUNGEN.

W. Wien u. F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VIII, 1: A. Eucken, Energie- und Wärmeinhalt. Gr. 8^o. XV u. 736 S. mit 235 Abb. Leipzig, Akademische Verlagsges. m. b. H. 1929. Geh. RM 63.—, geb. RM 65.— (außerdem Subskriptionspreise).

In diesem Band VIII des Handbuchs der Experimentalphysik haben wir eine ausgezeichnete

Monographie von Eucken vor uns über alles, was zum Verständnis des Energie- und Wärmeinhalts führt und zur Messung und Berechnung desselben aus anderen Daten gehört. Es zeigt sich gerade hier als ein großer Vorteil, wenn ein solches freilich sehr umfangreiches, aber von den anderen Abschnitten der Physik abtrennbares Gebiet auch in einem Handbuch und Sammelwerk wie dem der Experimentalphysik von einem einzigen Verfasser bearbeitet wird, der überdies in allen Teilen des Gebietes durch viele eigene

Untersuchungen sich so gut auskennt, wie Eucken auf diesem. Die Behandlung der einzelnen Teile ist in solchem Fall gleichmäßig und die Abschnitte fügen sich organisch schön zusammen, so daß nicht bloß in dem Inhaltsverzeichnis das ganze Gebiet erfreulich systematisch aufgeteilt ist, sondern auch der Inhalt des ganzen Buches einen äußerst geschlossenen und gleichmäßigen Charakter zeigt.

Dem Gedanken des ganzen Werkes entsprechend behandelt Eucken den Gegenstand vorwiegend vom Standpunkt des Physikers aus, der sich die experimentelle Bestimmung der thermischen Größen angelegen sein läßt oder nach ihr sucht; und so finden wir in großer Ausführlichkeit die Methoden und Apparaturen beschrieben, die zur Messung des Energie- und Wärmeinhalts dienen. Dazu gehört natürlich auch einmal die Darstellung der Theorie dieser Methoden und zweitens die eingehende Diskussion der möglichen Fehlerquellen. Darüber hinaus werden die damit gewonnenen Resultate in systematischer Ordnung mitgeteilt und das Ganze wird zusammengehalten durch den leitenden Faden, den die Thermodynamik liefert, jene vollendete theoretische Behandlung der Wärmelehre, die sich auf all die Einzelergebnisse stützt.

Der Band zerfällt in zwei große Hauptabschnitte, den kürzeren „Allgemeinen Teil“ (109 Seiten), in dem wir die Grundlagen der thermodynamischen Zusammenhänge der Zustandsgrößen und einen Überblick über die Bestimmungsmethoden der Kalorimetrie finden, und den umfangreichen „Speziellen Teil“ (609 Seiten) mit der Aufgabe, 1. die Abhängigkeit des Energie- und Wärmeinhalts von Temperatur und Volumen bzw. Druck an den festen Körpern, den Flüssigkeiten und den Gasen und 2. die Veränderlichkeit des Energie- und Wärmeinhalts mit der Zusammensetzung des Systems im einzelnen zu behandeln.

Im allgemeinen Teil werden u. a. auch die bei allen Wärmemessungen notwendigen Hilfsapparate besprochen, wobei Gewicht darauf gelegt wird, besonders immer die Vor- und Nachteile der verschiedenen Hilfsmittel und das Methodische (z. B. die Methoden zur Ausschaltung von Wärmeverlusten bei kalorimetrischen Messungen mit Beispielen) hervorzuheben und im übrigen alles das zusammenzustellen, was bei den Messungen gebraucht wird (wie z. B. geeignete Thermometerformen, Rühr- und Heizvorrichtungen, Kalorimetertypen).

Im ersten großen Abschnitt des speziellen Teils finden wir nacheinander für die verschiedenen Aggregatzustände die Darstellung aller noch brauchbaren und hauptsächlich gebrauchten Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärmen, dann die Mitteilung der Meßergebnisse und den Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung. In den Unterabteilungen „Feste Körper“ und „Gase“ wird dabei natürlich häufig Bezug genommen auf die Quantentheorie, deren experimentelle Prüfung ja ein wichtiges Ziel der kalorimetrischen Messungen der letzten Jahrzehnte gewesen ist. Den Abschluß der Unterabteilung „Gase“ bildet das Kapitel: Die allgemeinen kalorischen Zustandsfunktionen u und i , ein Kapitel, das u. a. eine eingehende Darstellung des Joule-Thomson-Effekts enthält.

Der zweite große Abschnitt des speziellen Teils zerfällt in die Kapitel „Wärmetönungen im zweiphasigen Einkomponentensystem (latente Wärmen)“, „Lösungs-, Mischungs- und Verdünnungswärmen“, „Wärmetönungen bei Grenzflächenerscheinungen“ und „Wärmetönungen chemischer Reaktionen“. Unter den Methoden der Messung chemischer Wärme-

tönungen sind auch die ganz modernen indirekten Methoden behandelt, die auf Grund der molekularkinetischen und elektronen- und quanten-theoretischen Vorstellungen geschaffen worden sind, mit den durch sie gewonnenen Ergebnissen.

Die Benutzung des Buches, in dem ein sehr umfangreiches Material in großer Vollständigkeit behandelt worden ist, wird erleichtert durch das ausführliche Inhaltsverzeichnis und die übersichtliche Art der Darstellung. Wertvoll sind die Zusammenstellungen der in den verschiedenen Abschnitten behandelten Methoden in Übersichtstabellen (z. B. experimentelle Methoden der Bestimmung von c_p fester Körper, Berechnungsarten der Rotationswärme) und die Wiedergaben der Ergebnisse in zusammenfassenden graphischen Darstellungen, wo solche sich einschalten ließen (z. B. spez. W. des Eisens nach verschiedenen Beobachtern, Molwärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen, Nomogramm zur Ermittlung von c_p aus der Debyeschen und aus der Planck-Einsteinschen Funktion).

Das Verständnis der angenehm lesbaren Darstellung wird ferner erleichtert durch zahlreiche gute Abbildungen der beschriebenen Anordnungen und Apparate. Hingewiesen sei auch auf die bequeme Übersichtstabelle der in dem Buche häufiger benutzten Formelzeichen mit Angabe von den Zahlen der Seiten, auf denen die betreffenden Größen genauer definiert sind.

Valentiner.

Friedrich Schmid, Das Zodiakallicht, sein

Wesen, seine kosmische und tellurische Stellung. Probleme der kosmischen Physik, herausgegeben von Chr. Jensen und A. Schwaßmann, Band XI. Mit einem mehrfarbigen Titelbilde, 22 Abb. im Text, 3 Tafeln und 3 Tabellen. Gr.-8°. X u. 132 S. Hamburg, Henry Grand. 1928. RM 10.50, geb. RM 11.50.

Gestützt auf langjährige Beobachtungen und Messungen vertritt der Verf. die Auffassung, daß das Zodiakallicht der oberste Dämmerungsbogen der Erdatmosphäre, also reflektiertes Sonnenlicht ist. Die stark abgeplattete oberste Atmosphäre, deren Äquator aus der Schwingebene der Erde in die Nähe der Erdbahnebene abgelenkt ist, wird in mehreren 1000 km Höhe als Linsensegment leuchtend und erscheint von unten gesehen als Pyramide des Zodiakallichts, Gegenschein und Lichtbrücke. Das Zodiakallicht gehört danach als „Nachtdämmerung“ zur Erdatmosphäre, im Gegensatz zu der Auffassung, die kosmischen Staub in der Ekliptikebene als Ursache annimmt.

Die Darstellung hat große Überzeugungskraft und gibt starke Anregung zur Verfolgung des Phänomens als eines aerophysikalischen Problems, auch durch Anleitung zur Beobachtung, die rein visuell mit unbewaffnetem Auge ausgeführt wird und durch Sternbedeckungen die Lage, Form und Bewegung des Zodiakallichts bestimmt.

Die Spekulationen des Verf. über Zustand und Form der obersten Atmosphärenschichten könnten zwar mehr Kritik vertragen und stehen im Gegensatz zu dem ganz ernst behandelten Hauptgegenstand des Buches, das sich würdig neben das der gleichen Sammlung erschienene Buch von P. Gruner und H. Kleinert über die Dämmerungerscheinungen stellt und als Förderung für Erkenntnis und Forschung lebhaft zu begrüßen ist.

Wigand.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.

8. Aufl. Systemnummer 59: Eisen, Teil A, Lieferung 1. (Geschichtliches, Vorkommen, Das reine Eisen). Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Gr.-8°. 226 S. Berlin, Verlag Chemie G. m. b. H. 1929. RM 33.—.

Eine zusammenfassende Darstellung unserer Kenntnisse über das Eisen fehlte bisher fast völlig. Nur Müllers „Eisen“ existierte, das naturgemäß zeitlich einigermaßen überholt ist, dagegen lag dieses Element weder im Abegg-Auerbachschen Handbuch vor, noch in der 7. Auflage des „Gmelin“. Um diesem fühlbaren Übelstande abzuhelpen, bringt die Redaktion den Eisenband der 8. Gmelin-Auflage beschleunigt in Lieferungen heraus, von denen nun die erste vorliegt.

Es ist eine Scheidung in zwei Teile geplant: A. das Element Eisen, B. die Verbindungen des Eisens. Die erste Lieferung behandelt Geschichte und Vorkommen, sowie das chemisch reine Eisen. Wegen der außerordentlichen kulturgeschichtlichen Bedeutung des Eisens ist der Rahmen dessen, was „Anorganische Chemie“ heißen soll, diesmal, und wohl sicher mit Recht, besonders weit gespannt worden. Wird doch dieser Band in ungleich höherem Maße als andere das Interesse der Bergleute, Hüttenleute und Techniker jeder Richtung finden. Was bei Besprechung des Natriumbandes bereits hervorgehoben wurde (Phys. Zeitschr. 30, 556, 1929), die weitgehende Berücksichtigung technischer und technologischer Tatsachen, soweit sie chemisches Interesse haben, war hier besonders wichtig. Es ist natürlich bei der Fülle des in dieser Richtung über Eisen vorliegenden Materials auch besonders schwer gewesen, hier von sachkundiger Hand die richtige Mitte steuern zu lassen. Zusammenarbeit der bewährten Redaktion mit einem Stabe von Eisenfachleuten als Mitarbeitern gewährleistet die Erreichung dieses Ziels.

Ein Unikum in seiner Art stellt gleich der erste Abschnitt „Geschichtliches“ dar. E. Pietsch hat hier unter Mithilfe von R. Wasmuth eine Bibliographie der Kenntnis und Verwertung des Eisens bei allen Völkern und allen Zeiten gegeben, die an Vollständigkeit und Gründlichkeit bewundernswert ist. Die Frage, ob historische Dinge in solcher Breite in das Handbuch gehören, muß gerade beim Eisen seiner überragenden Bedeutung wegen bejaht werden, abgesehen davon, daß die liebevolle und interessante Arbeit der Autoren für sich selber spricht.

In ähnlicher Weise geht der folgende Abschnitt „Vorkommen“ aus gleichen Gründen über den sonstigen Gebrauch hinaus. Lagerstättenkundliche und geochemische Behandlung gibt hier den Untergrund für eine ausführliche topographische und chemische Klassifikation der Vorkommen. Wirtschaftsstatistische Angaben, gewissermaßen als aktuelle Fortsetzung des historischen Teils, beschließen den zweiten Abschnitt, dessen Bearbeiter Ramdohr und Ehrenberg sind. Der Abschnitt „Reines Eisen“ (O. Meyer) unterscheidet sich, der beschränkteren Verwendung und Bedeutung des reinen Metalls entsprechend, wieder weniger von dem gewohnten Bilde des Handbuches und weist dessen Gründlichkeit und Über-sichtlichkeit auf.

Im ganzen läßt sich voraussehen, daß der Eisenband, wenn seine geplanten hundert Bogen vorliegen, mehr sein wird, als ein Band eines guten Handbuches. Er wird ein allseitig durchgearbeitetes Bild eines chemisch, technisch und kulturell gleich bedeutsamen Tatsachenkomplexes sein. G.-M. Schwab.

John R. Carson (American Telephone and Telegraph Co.), Elektrische Ausgleichsvorgänge und Operatorenrechnung. Erweiterte deutsche Bearbeitung von F. Ollendorff und K. Pohlhausen. Mit 39 Abb. im Text und einer Tafel. IX u. 186 Seiten. Berlin, Julius Springer. 1929. RM 16.50; geb. RM 18.—.

In diesem Buche ist eine Reihe von Vorlesungen zusammengefaßt, die der in den Kreisen der Elektrotechnik rühmlichst bekannte Verfasser vor einigen Jahren gehalten hat. Sie waren zunächst im Bell System Technical Journal veröffentlicht und es ist zu begrüßen, daß sie durch die Herausgabe in Buchform nunmehr der Allgemeinheit leicht zugänglich geworden sind. Das klar und knapp geschriebene Buch wird zweifellos sehr dazu beitragen, die Physiker und Ingenieure mit einer Rechenmethode vertrauter zu machen, deren Studium bisher dadurch stark erschwert war, daß sie nur in verstreuten Aufsätzen behandelt und angewendet wurde.

Der Verfasser legt zunächst den Ausgangspunkt und die Aufgabe der Operatorenrechnung am Beispiel der elektrischen schwingfähigen Systeme klar, auf die sie natürlich nicht beschränkt ist und gibt dann eine Darstellung ihrer mathematischen Hauptsätze. Die Operatorengleichungen sind gewissen Integralgleichungen äquivalent, aus denen sich die von Heaviside aufgestellten Entwicklungssätze deduktiv ableiten lassen. Der Verfasser kritisiert die Heavisideschen Methoden, ihre Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit für numerische Berechnungen gegenüber der unmittelbaren Behandlung der Integralgleichungen, die sich in manchen Fällen als überlegen erweist und die der Verfasser durch eigene Methoden über den Bereich der Heavisideschen Regeln ausgebaut hat.

Der Teil des Werkes, der den Anwendungen gewidmet ist, bringt eine ziemlich weitgehende Theorie der Strom- und Spannungsausbreitung in elektrischen Übertragungsleitungen und Kettenleitern, sowie in einem der beiden sehr interessanten Schlußkapitel eine Einführung in die Theorie der durch Schaltvorgänge (Kurzschluß, Unterbrechung) hervorgerufenen elektrischen Erscheinungen und der Netze mit veränderlichen Elementen (Mikrophon, Induktionsgenerator). Das letzte Kapitel enthält Betrachtungen über die Anwendung des Fourierschen Integrales auf die Lehre von den Ausgleichsvorgängen.

Ein sehr ausführliches Literaturverzeichnis erlaubt eine rasche Orientierung über die vorhandenen Arbeiten, die grundsätzliche Fragen oder spezielle Anwendungen behandeln.

Die Übersetzer wollen zunächst dem deutschen Leser den Teil der Schwierigkeiten aus dem Wege räumen, der durch die fremde Sprache bedingt ist, haben aber auch durch geschickte Gliederung, durch glücklich gewählte Benennung verschiedener grundlegender Lehrsätze, durch schärfere Gliederung des Stoffes und durch Einsetzen der Ableitungen mehrerer Formeln die Auffassung und das Verständnis wesentlich erleichtert. Ferner verdanken wir ihnen ein Kapitel über die Wanderwellen auf Starkstromleitungen, das in dankenswerter Weise die Anwendungen nach der Starkstromseite hin ergänzt.

Das Buch kann allen denen, die sich mit der Theorie der Ausgleichsvorgänge in schwingungsfähigen Systemen vertraut machen wollen, auf das wärmste empfohlen werden. F. Strecker.

Wilhelm H. Westphal, Physik. Ein Lehrbuch für Studierende an den Universitäten und Technischen Hochschulen. Gr.-8°. XVI u. 536 S. Mit 471 Fig. Berlin, Julius Springer. 1928. Geh. RM 18.—, geb. RM 19.60.

Der mit diesem neuen Buch erstrebte Zweck geht aus den folgenden Sätzen des Vorwortes hervor: „Die Veranlassung zur Abfassung des vorliegenden Buches war der von zahlreichen maßgebenden Fachgenossen immer wieder betonte Mangel an einer elementaren Darstellung der Physik, die nach Möglichkeit auf dem Boden unseres heutigen Wissens zu wurzeln sucht, die insbesondere bestrebt ist, den Aufbau der Materie aus Atomen und Molekülen, wo es irgend durchführbar scheint, zur Grundlage der Darstellung zu machen. Die Methode dieses Buches ist daher im allgemeinen ausgesprochen deduktiv. Der Verf. hat sich bemüht, überall die großen allgemeinen Prinzipien und die fundamentalen Erhaltungssätze sowie unsere heutige Vorstellung vom Bau der Materie an die Spitze zu stellen und die einzelnen physikalischen Gesetzmäßigkeiten von diesem Standpunkt aus zu entwickeln und verständlich zu machen.“

Es kann wohl kaum ein Zweifel bestehen, daß das Bestreben, ein solches Lehrbuch zu schaffen, durchaus verständlich und berechtigt ist, und daß Lehrer wie Lernende dem Verf. für die aufgewendete Mühe dankbar sein werden. Denn „unsere heutigen Vorstellungen“ über den Aufbau der Materie aus Atomen und Molekülen sind nicht nur in hohem Maße anschaulich, sondern auch durch das Experiment praktisch ebenso sicher begründet wie die „klassischen“ Vorstellungen und Gesetze der Mechanik, Elektrizität und Optik. Immerhin nimmt aber den weitaus größten Raum des Buches die Darstellung der klassischen Gesetze der Mechanik (Abschnitt II—VII), der Thermodynamik (Abschn. VIII), der Elektrizität und des Magnetismus (Abschn. IX) und der Optik und allgemeinen Strahlungslehre (Abschn. X) ein, mit denen der Lernende erst vertraut werden soll, bevor er im XI. Abschnitt an die „Quantentheorie und Theorie der Materie“ und im XII. Abschnitt schließlich an die Relativitätstheorie herangeführt wird. Der XI. Abschnitt enthält, auf relativ knappem Raum zusammengedrängt, die moderne Atomphysik und einen kurzen, aber klaren Überblick über die neuere Entwicklung der Quantentheorie; in den vorhergehenden Abschnitten finden sich zwar häufige, aber nur kurze Hinweise auf die atomistischen Grundbausteine der Materie. Andererseits ist bemerkenswert, daß ungefähr die Hälfte der zu Anfang des Buches zusammengestellten „wichtigsten physikalischen Konstanten“ solche aus der Atomphysik sind.

Im einzelnen mögen noch folgende Bemerkungen gestattet sein: Das an der Spitze des Buches stehende Inhaltsverzeichnis zeichnet sich durch große Ausführlichkeit aus, die das Aufsuchen eines speziellen Gegenstandes sehr erleichtert. Leider fehlt aber dem Buche bis jetzt ein Namenverzeichnis; auch im Text sind leider die Namen bedeutender Physiker meist nur bei sachlichen Bezeichnungen (z. B. „Zeemaneffekt“) genannt. (Das letztere ist freilich ein Nachteil, den die deduktive Methode wohl zwangsläufig mit sich bringt, wenn die Geschlossenheit des Aufbaus einigermaßen gewahrt bleiben soll.) Schließlich will es dem Ref. erscheinen, als ob gerade in diesem Lehrbuch der „lichtelektrische Effekt“ doch nicht unter der Überschrift „Verschiedene Wirkungen des Lichts“ hätte behandelt werden sollen (§ 352); denn die licht-

elektrische Wirkung ist nach unserer heutigen Kenntnis nicht irgendeine von verschiedenen Wirkungen des Lichts, sondern die Grundlage der in den anderen Paragraphen behandelten Lichtwirkungen auf die Materie. Später (§ 536) wird zwar der lichtelektrische Effekt noch einmal erwähnt, leider aber zu stark schematisiert (bei den Röntgenstrahlen soll die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen im Gegensatz zum sichtbaren Licht gleich $h\nu$ sein; dieser Fall kommt aber, wenn überhaupt, nur als Grenzfall vor!)

Es liegt freilich durchaus nicht in der Absicht des Ref., den unbestrittenen Wert des Buches durch die letzten Bemerkungen irgendwie herabzusetzen; wer die große Arbeit, die in einem so umfangreichen, sorgfältig geschriebenen Buch steckt, zu würdigen weiß, der wird sich auch bewußt sein, daß es viel leichter ist, zu kritisieren und Verbesserungen vorzuschlagen, als die ganze Arbeit neu und ebensogut zu machen.

F. Kirchner.

M. v. Rohr, Joseph Fraunhofers Leben, Leistungen und Wirksamkeit. Gr.-8°. XX u. 233 S. Mit einem Titelbild, 39 Abb. und einer Tafel. 1. Auflage. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1929. RM 13.—, geb. RM 15.—.

Dieses Buch, das als 10. Band der von Wilhelm Ostwald herausgegebenen Sammlung „Große Männer“ erschien, zerfällt in folgende 5 Abschnitte: 1. die äußeren Lebensumstände, 2. Fraunhofer als technischer Optiker, 3. als Wissenschaftler, 4. das optische Institut vom Geschäftsstandpunkte, 5. Fraunhofer in der Geschichte.

Es wird eingehend von der Fortbildung Fraunhofers in der Feiertagsschule und durch Selbststudium sowie von der Schulung des 19jährigen Zöglings durch Reichenbach berichtet. Nachdem Fraunhofer mit 22 Jahren bereits einer der drei Leiter des Münchener optischen Instituts geworden war, wird er durch Guinand in die Kunst, optisches Glas zu schmelzen, eingeweiht. Die Zeit von 1814 bis 1819 — der optische Betrieb war 1807 nach Benediktbeuern verlegt — war erfüllt von besonderen geschäftlichen Erfolgen und wissenschaftlichen Leistungen von anerkannter Bedeutung. Die letzten Lebensjahre des überarbeiteten Fraunhofer sind — trotz äußerer Auszeichnungen — verdüstert worden durch Kränkungen seitens der Akademie und durch Reibungen mit Utzschneider und Reichenbach.

In ein so trübes Leben hat wenigstens die Beschäftigung mit der Wissenschaft seit 1817 — solange liegen seine Arbeiten zur Beugung des Lichtes zurück — einen Strahl der Befriedigung fallen lassen. Die Zustimmung der größten Physiker jener Zeit hat ihm Genugtuung verschafft.

Für Fraunhofer als Techniker liegen viel tiefer eindringende Darstellungen vor: schon 1830 durch Faraday und 1887 durch Abbe. Trotzdem ist hier wie in den beiden letzten Abschnitten in den verschiedensten Richtungen Neues zutage gefördert worden.

Das recht ansprechend ausgestattete Buch — mit Inhaltsverzeichnis, Quellenverzeichnis und Namenweiser versehen — bedeutet eine wesentliche Bereicherung unserer geschichtlichen Kenntnisse. Gründliche Forschungsarbeit hat uns hier zum ersten Male eine umfassende, von Legendenbildungen freie Darstellung des Lebens, der Leistungen und der Wirksamkeit des ersten deutschen Optikers gegeben.

H. Hartinger.

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik.

I. Band, 3. Teil, 11. Auflage.

Akustik. Bearbeitet von E. Waetzmann, Breslau, unter Mitwirkung von P. Cermak, J. Friese, A. Kalähne, E. Meyer, K. Schuster. 484 S. mit 393 Abb. Braunschweig, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, A.-G. 1929. Geb. RM 32.—.

Inhalt: Allgemeine Wellenlehre; Grundphänomene des Schalles und Gliederung des Tonbereiches. (Schallarten, Sekundäre Klangerscheinungen, Ponderometrische Wirkungen, Gliederung des Tonbereiches); Das Hören; Primäre Schallgeber (Saiten, Stäbe und Platten, Luftmassen, Musikinstrumente, menschliche Stimmen); Schallempfänger und sekundäre Schallgeber (Klanganalyse, Schallwiedergabe); Messung der Schallintensität; Ausbreitung des Schalles (Fortpflanzungsgeschwindigkeit, gestörte Ausbreitung, Interferenz und Siebketten, Raum- und Bauakustik).

Die hier kurz angegebene Inhaltsangabe läßt bereits erkennen, daß gegenüber dem akustischen Abschnitte in der 10. Auflage eine fast völlige Erneuerung und erhebliche Erweiterung des behandelten Stoffes eingetreten ist.

Dies hängt wohl in erster Linie damit zusammen, daß die Akustik gerade in den letzten Jahren eine vielseitige Behandlung erfuhr und daß damit die Erkenntnisse auf diesem Gebiete erheblich vertieft und gefördert wurden.

Von der Absicht ausgehend, ein Lehrbuch für Anfänger zu schaffen, wurde eine klare, übersichtliche Zusammenfassung des heute vorliegenden wertvollen Forschungsmaterials der physikalischen und technischen Akustik ausgearbeitet, die auch dem wissenschaftlich arbeitenden Schalltechniker grundlegende Anregung und Hilfe geben kann.

Die Akustik ist eine derjenigen technisch-physikalischen Forschungs- und Lehrgebiete, auf denen in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte erzielt wurden. Der Anstoß hierzu kam zumeist von der technischen Seite; technische Forderungen waren zu erfüllen, schalltechnische Störungen und Nachteile im täglichen Leben mußten beseitigt werden. Somit steht die technische Akustik und damit das gesamte Forschungsgebiet der Akustik heute mitten in der Entwicklung, inmitten der dauernden Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Technik.

Es ist daher ein großes Verdienst des verantwortlichen Bearbeiters E. Waetzmann, daß er durch geeignete Wahl der Mitarbeiter, bei strenger Wahrung einer einheitlichen Linie die große Mannigfaltigkeit der Probleme und Anwendungsgebiete der Schalltechnik zum Ausdruck brachte und dadurch dem Buch einen plastisch wirkenden, dauernd anregenden Inhalt gab. Unterstützt wird diese Tatsache durch die Aufnahme der vielen Abbildungen aus neueren und neuesten Veröffentlichungen.

Ein Zeichen der raschen Weiterentwicklung der schalltechnischen Erkenntnisse ist, daß einige Abschnitte der z. Zt. aktuellsten praktischen Probleme, z. B. Schall- und Erschütterungsisolierung, Raumakustik, schalltechnische Erforschung des Erdinnern und der Atmosphäre in der kurzen Zeit seit Erscheinen des Werkes in vielen Teilen bereits wieder über dessen Inhalt hinausgewachsen sind. Eine entsprechende Berücksichtigung bei einem gelegentlichen Ergänzungsband wird erforderlich sein (z. Teil sollten die Fragen nicht nur in anderen Teilen des Handbuchs, wie z. B. die Akustik der Atmosphäre in Bd. V,

sondern auch ausführlicher in der vorliegenden Arbeit zu finden sein).

Die vorliegende Bearbeitung des schalltechnischen Teiles des Müller-Pouillet's-Lehrbuch der Physik ist ein Werk, zu dem man die Verfasser und Herausgeber beglückwünschen kann. Man kann nur wünschen, daß diese überragende Zusammenfassung in die Hände vieler Leser kommt und ihnen die Fülle der darin enthaltenen Grundlagen und Anregungen vermittelt. Reiher.

Harry Fletcher, Speech and Hearing.

New York, D. van Nostrand Company, Inc.

391 S. u. 154 Abb. Geb. \$ 5.50.

Inhalt: Menschliche Sprache, (Mechanismus, Charakteristische Eigenschaften, Frequenzen, Sprachlautstärke); Musik und Geräusche; Hören, (Mechanismus, Grenzen, Schwellenwerte, Meßmethoden); Wahrnehmung von Sprache und Musik, (Lautheit, besondere Kennzeichen, Reizschwellen, Beeinflussung der Sprachlaute z. B. durch Frequenzverzerrung, fremde Geräusche und Schwerhörigkeit usw.).

Seit etwa 15 Jahren beschäftigt sich das Forschungslaboratorium der Bell Telephone Co. mit dem Problem der Überwachung und Analyse der menschlichen Sprachlaute und des Hörens. In Anlehnung an die Gesetze der Elektrizitätslehre und der mechanischen Schwingungslehre sollten die akustischen Zusammenhänge des Sprechens und Hörens gesetzmäßig festgelegt werden.

Die Verfolgung dieser Aufgabe machte die Schaffung genauer Meßinstrumente erforderlich, mit deren Hilfe eine verzerrungsfreie Aussendung, Übertragung und Aufnahme akustischer Schwingungen möglich war. Dabei wurde fast ausnahmslos angestrebt, dies mit Hilfe elektrischer Hilfsmittel zu bewerkstelligen.

Über einen Teil der bei der Lösung dieses umfangreichen Aufgabengebietes gewonnenen Ergebnisse hat 1926 J. B. Crandell in seinem Werk „Vibrating systems and sound“ (gleicher Verlag) berichtet. Das vorliegende Buch enthält einen weiteren Teil der gefundenen Zusammenhänge und Klarstellungen. Dabei ist ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es sich bei den meisten Mitteilungen, bedingt durch die rasche Weiterentwicklung der schalltechnischen Erkenntnisse, fast nirgends um abgeschlossene Feststellungen handeln kann.

Das Buch enthält grundlegende Festlegungen, so z. B. über das seit langer Zeit von der Bell Co. benützte und in den Vereinigten Staaten übliche Maßsystem der „Sensation unit“ zum Messen und Vergleichen von Schall- bzw. Lautstärken, über absolute Schallstärken der Sprachlaute und Musiktöne, über physiologische Zusammenhänge der Sprach- und Hörorgane u. a. m.

Die meisten der mitgeteilten Ergebnisse lassen erkennen, wie sehr das Vorhandensein einer systematisch entwickelten und reichlich vorhandenen Versuchsanlage in der Hand geeigneter Wissenschaftler die grundlegende Voraussetzung zur Klärung der verwinkelten Zusammenhänge der Schalltechnik ist.

Das Werk verdient, besonders wegen der in ihm entwickelten neuen Gesichtspunkte und der vielen Versuchsergebnisse, Folgerungen und Anregungen einen gleichwertigen Platz neben den anderen Veröffentlichungen der Bell Telephone Laboratorien und neben den inländischen schalltechnischen Werken.

Reiher.

Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, V. D. I., Verlag, Berlin 1928, Heft 310. 23 Abb. und 9 Zahlentafeln. (Mitteilungen aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) RM 3.50.

1. M. Jakob und S. Erk, Der Wärmeübergang beim Kondensieren von Heiß- und Sattdampf.

Der Anlaß zu der Arbeit ist die in letzter Zeit öfters aufgeworfene Frage, ob es zweckmäßig sei, zum Beheizen von Verdampfern, Vorwärmern und ähnlichen Apparaten überhitzten Dampf unverändert zu verwenden, oder ob man ihn erst durch Einspritzen von Wasser in Sattdampf verwandeln soll. — Durch die Versuche wurde festgestellt, daß die beim Kondensieren von Satt- und Heißdampf abgegebene Wärmemenge mit steigender Wandtemperatur abnimmt und mit steigender Dampfgeschwindigkeit wächst. Durch Einführung des Begriffes „Gütegrad des Wärmeüberganges“ kann nachgewiesen werden, daß der Wärmeübergang von kondensierendem Heißdampf im allgemeinen etwas besser ist als der von Sattdampf.

2. M. Jakob, Die Verdampfungswärme des Wassers und das spezifische Volumen von Sattdampf für Temperaturen bis 210° C.

Die Untersuchungen führten im Bereich von 180 bis 210° C zu den folgenden Werten für die Verdampfungswärme r des Wassers und für das spezifische Volumen v'' von Sattdampf.

Temperatur m^0 C	Druck p kg/cm ²	r kcal/kg	v'' m ³ /kg
180	10,2	480,6	0,1938
190	12,8	471,9	0,1562
200	15,9	462,8	0,1271
210	19,5	453,2	0,1041

Auf S. 19 der Arbeit sind die hier auszugsweise angegebenen Werte in den Grenzen von 30 bis 210° C mitgeteilt, zusammen mit denen von Henning bis 180° C gefundenen Werten für die Verdampfungswärme und mit denen von Knoblauch, Linde und Klebe festgestellten spezifischen Volumen. Die Genauigkeit der Versuchsergebnisse wird mit 2 v. T. angegeben.

Die beiden Arbeiten zeigen erneut die Präzision der Versuchsapparatur, die Zuverlässigkeit der Messungen und Versuchsergebnisse und die Klarheit der Auswertung und Darstellung, die für M. Jakobs wissenschaftliche Arbeiten und Veröffentlichungen charakteristisch sind. Reiherr.

O. v. Schubert, Die dreijährige Luftdruckwelle. Darstellung ihres Verlaufs auf der ganzen Erdoberfläche. Veröffentl. d. geophysik. Inst. d. Univ. Leipzig. (Dir. Prof. Dr. L. Weickmann). Zweite Serie. Spezialarbeiten aus d. geophys. Inst. Bd. 3, Heft 6, S. 337 bis 368. Mit 3 Tabellen, 5 Figuren und 11 Karten, davon 8 auf 1 Tafel. Leipzig, Talstr. 38. 1928.

Das geophysikalische Institut der Universität Leipzig hat ausgehend von der Entdeckung der

Symmetriepunkte durch seinen Direktor L. Weickmann in den letzten Jahren in systematischer Weise an dem Wellenproblem der Atmosphäre weitergearbeitet und bereits wertvolle Zusammenhänge über die allgemeine Zirkulation aufgedeckt. Während die ersten Arbeiten mehr die kurzperiodischen Schwingungen (nach Tagen) behandelten, hat man sich neuerdings auch den Perioden längerer Dauer (nach Jahren) zugewandt. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der dreijährigen Luftdruckwelle; auf diese Periode wurde der Verfasser im Anschluß an die Arbeiten anderer Forscher durch die Tatsache geführt, daß die weitaus größte Zahl der zur Verfügung stehenden Luftdruckkurven Maxima in Abständen von drei Jahren zeigten; als Analysenintervall wurde der Zeitraum 1896—1905 ausgewählt, in dem die dreijährige Schwingung möglichst störungsfrei auftritt. Da bei langjährigen Schwingungen aller Wahrscheinlichkeit nach die ganze Atmosphäre beteiligt ist, mußte die Untersuchung auf die ganze Erdoberfläche ausgedehnt werden, wofür insgesamt 73 Stationen zur Verfügung standen. Die Darstellung war die gleiche wie bei den früheren Arbeiten der Leipziger Schule, indem an Hand der harmonischen Analyse Isamplituden- und Isophasenfelder für die ganze Erdoberfläche gezeichnet wurden. Die Tatsache, daß diese Felder ein kontinuierliches und plausibles Gesamtbild ergeben, ist eine Bestätigung der Realität der gewählten Periode.

Das Ergebnis der Untersuchung kann kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden: Die dreijährige Luftdruckwelle geht von den äquatorialen Gegenden in meridionaler Richtung aus. Als Sekundärscheinung zeigen sich auf beiden Hemisphären stehende zonale Wellen, welche ihre Entstehung den maritim-kontinentalen Gegensätzen verdanken. In Übereinstimmung mit Untersuchungen von Berlage und Defant ergibt sich, daß es sich bei der dreijährigen Luftdruckwelle um eine bevorzugte Eigenschwingung der Atmosphäre handelt. Durch irgendeinen äußeren Impuls (z. B. Lockerausbrüche von Vulkanen) wird eine ursprüngliche Temperaturabweichung in den niederen Breiten hervorgerufen, welche rhythmische Schwankungen der allgemeinen Zirkulation und dadurch solche der Druckverteilung erzeugt. In einem Beispiel wird auf die Bedeutung der dreijährigen Welle für die nordatlantische Zirkulation hingewiesen, indem durch Schwächung oder Verstärkung des Golf- bzw. Polarstroms Klimaschwankungen hervorgerufen werden.

R. Defant, Meteorologie. Fünfte, umgearbeitete Aufl. unter Benutzung der 3. Aufl. von W. Trabert. Mit 38 Fig. und 7 Tafeln. Sammlung Göschen Nr. 54. Berlin u. Leipzig, W. de Gruyter & Co. 1929. Geb. RM 1.80.

Das vorliegende Büchlein erfüllt nach Form und Inhalt voll und ganz seinen Zweck: dem großen Publikum eine allgemeinverständliche Einführung in die Meteorologie zu geben. Defant hat, so weit irgend möglich, die Diktion Traberts beibehalten und nur notwendige Ergänzungen angefügt. Neu verfaßt sind entsprechend den jetzigen Anschauungen die Abschnitte „Atmosphärische Störungen; das Wetter“, sowie „Wettervorhersage“. Die Abschnitte „Luftelektrizität“ und „Atmosphärische Lichterscheinungen“ wurden in der neuen Auflage weggelassen. Dem Heftchen ist weiteste Verbreitung zu wünschen.

Peregrin Zistler.

H. Haalck, Die gravimetrischen Verfahren der angewandten Geophysik. Sammlung Geophysikal. Schriften, Heft 10. VIII u. 205 S. Mit 85 Fig. im Text. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1929. Geh. RM 16.80.

Der Verf. gibt zunächst einen Überblick über die theoretischen Grundlagen der gravimetrischen Aufschlußmethoden und geht dann auf die Messung der Richtungs- und Intensitätsstörungen ein, zu der in erster Linie das Sternecksche Pendel dient, dessen Theorie ziemlich eingehend erörtert wird. Der Hauptteil des Buches beschäftigt sich jedoch mit den verschiedenen Arten der Drehwaage und deren Theorie sowie mit der Bearbeitung der mit der Drehwaage gefundenen Messungsergebnisse. In den Schlußabschnitten werden Anwendungen der Methoden in der Praxis und Entwicklungsmöglichkeiten erörtert.

Das Buch gibt einen guten, jedoch vorwiegend theoretischen Einblick in die Materie. Praktische Beispiele zu Teilproblemen sind vereinzelt eingestreut. Die eigentlichen Beispiele aus der Praxis der Drehwaagenmethode beschränken sich auf S. 174—182. Ein Überblick über die Gebiete, in denen nach der ziemlich umfangreichen Literatur die Methode benutzt wurde, wäre sehr erwünscht gewesen. Im übrigen erleichtern die zahlreichen Abb. und Kurven wesentlich das Verständnis, und eine Reihe von teils in der Literatur zerstreut gewesen, teils neuausgearbeiteten Tabellen ist von besonderem Wert. Gutenberg.

Henrik Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente und ihre Anwendung auf biologische, agrikulturchemische und mineralogische Aufgaben. Gr.-8^o. VI u. 150 S. Mit 43 Abb. u. 13 Tafeln. Jena, Gustav Fischer. 1929. Brosch. RM 18.—, geb. RM 20.—.

Der Verfasser hat in dem vorliegenden Werke seine Erfahrungen auf dem Gebiete der quantitativen Spektralanalyse niedergelegt. Theoretische Auseinandersetzungen sind vermieden und der Nachweis der Anwendbarkeit dieses neuen Hilfsmittels der Mikrochemie auf verschiedenen Gebieten der Forschung und Technik ist in den Vordergrund gerückt.

Im ersten Kapitel werden die Arbeiten von Hartley, de Gramont, Gerlach & Schweitzer in Kürze besprochen. Das folgende Kapitel ist der quantitativen Spektralanalyse auf Grundlage der Flammenspektren gewidmet. Hier findet eine ausführliche Beschreibung der vom Verfasser verwendeten Apparatur Platz, die gegenüber älteren Methoden große Vorteile bietet. Zerstäuber, Brenner, Flammenregler, Spektrograph und Photometer sind ausführlich geschildert, ebenso, unter Anführung vieler Beispiele, der Analysengang. Eine Tabelle gibt die Elemente an, für die die beschriebene Methode Anwendung finden kann und in einem längeren Abschnitt finden sich Angaben über die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit der Methode. Ein kurzer Abschnitt über die direkte Photometrie des Flammenspektrums beschließt das Kapitel.

Das dritte Kapitel ist der Verwendung der Funkenspektren gewidmet. Die Apparatur wird genau

beschrieben und Änderungen gegenüber schon bestehenden Methoden begründet. Das von dem Verfasser eingeführte Prinzip der Leitlinien wird besonders eingehend begründet und erläutert. Da die Helligkeit des Elektrodenspektrums kein Maß für die Linien der Lösung bildet, wird der untersuchten Lösung ein Leitstoff beigegeben, dessen Linien für den Intensitätsvergleich herangezogen werden. Zahlreiche Beispiele erläutern die Meßmethode. Wellenlängentafeln zum Gebrauch bei der Funkenspektroskopie und eine Zusammenstellung der geeignetsten Linien von 40 Elementen mit Analysebeispielen und eine Diskussion der Analysengenauigkeit bilden den Rest des Kapitels.

Die Verwendbarkeit der quantitativen Spektralanalyse auf verschiedenen Gebieten wird in dem letzten Kapitel IV besprochen.

Dreizehn ausgezeichnete Tafeln nach Originalaufnahmen des Verfassers illustrieren die Methoden und erleichtern den Anfängern das Arbeiten. Es ist zu hoffen, daß auch dadurch die Einführung der quantitativen Spektralanalyse in die biologischen Wissenschaften gefördert wird.

Die Ausstattung des Buches ist mustergültig.

K. W. Meißner.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München Dr. Ferd. Schlemmer für pharmazeutische und Lebensmittelchemie, an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Arnold Scholz für Mathematik.

Ernannt: Der Privatdozent für Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. A. Simon zum a. o. Professor ebenda.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Dresden Geh. Hofrat Dr. Johannes Goergens.

Gestorben: Das Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Geh. Regierungsrat Professor Dr. Ernst Gumlich, der Herausgeber der Scientia, Professor für Theoretische Philosophie an der Universität Mailand Dr. Eugenio Rignano.

Gesuche.

Theoretischer Physiker

mehrere Arbeiten (Hydrodynamik, Wellenmechanik),
sucht Assistentenstelle
an Universität oder technischer Hochschule.

Angebote erb. unt. S.H.25 an den Verlag der Physik. Ztschr.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.30 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis £ 4.30 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 18.20, im Ausland £ 5.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 8

Ausgegeben am 15. April 1930

Nr. 804. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Vorträge von der 10. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 11. und 12. Januar 1930 in Breslau. S. 345—363.

Originalmitteilungen:

J. W. Williams und J. M. Fogelberg, Über die elektrischen Momente aromatischer Diamine. S. 363—365.

R. Wierl, Anwendung der Elektronenbeugung auf das Problem der freien Dehnbarkeit. S. 366—367.

A. T. Williams, Die Wellenmechanik und die homo- und heteropolaren Verbindungen. S. 367—368.

J. Plotnikow und L. Šplait, Über einen Volumlichteffekt (Längsstreuung) der Lichtstrahlen beim Durchgang durch verschiedene Medien. Mit Tafel V und VI. S. 369 bis 372.

F. Skaupy und G. Liebmann, Korngröße und Strahlungseigenschaften nichtmetallischer Körper. S. 373—374.

F. Stark, Über den Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur. S. 375.

W. Graffunder, Über den lichtelektrischen Effekt bei Trockengleichrichtern. S. 375 bis 376.

A. Smits, Innere Gleichgewichte in den festen Phasen I. S. 376—382.

G. Orthner, Über eine neue Deutung des Michelson-Phänomens. S. 383—385.

P. Stephan, Zur Mechanik der Kontinentschiebungen. S. 385—391.

Besprechungen:

F. I. G. Rawlins und A. M. Taylor, Infrared Analysis of Molecular Structure. S. 391.

E. Günther, Physikalisches Arbeitsbuch. S. 391.

A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband. S. 391—392.

B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. S. 392.

F. Löwe, Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente. S. 392.

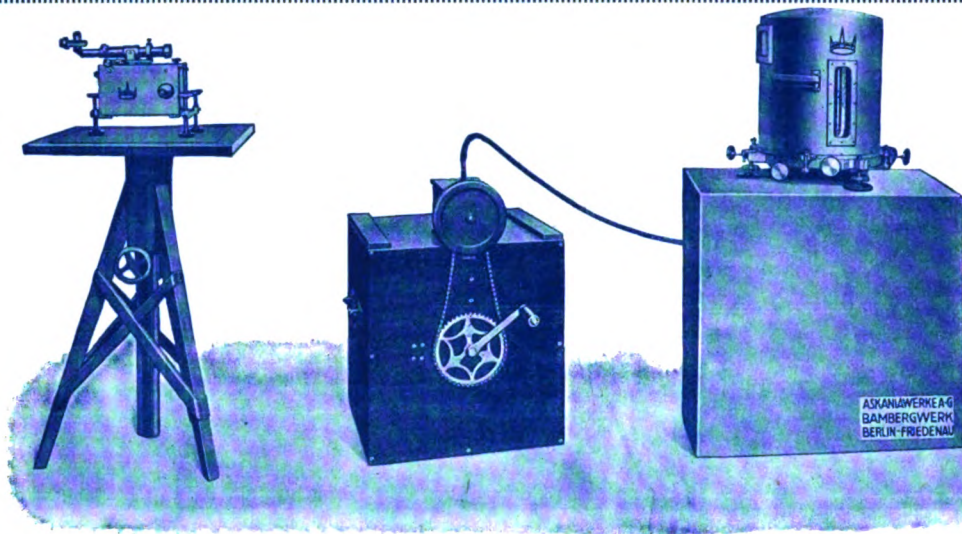
G. Joos, Atomphysik und Sternphysik. S. 393.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1930. S. 393—400.

Personalien. S. 400.

Gesuche. S. 400.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG




ASKANIA-WERKE & Co.
BAMBERGWERK
BERLIN FRIEDENAU
 KAISERALLEE 87 / 88

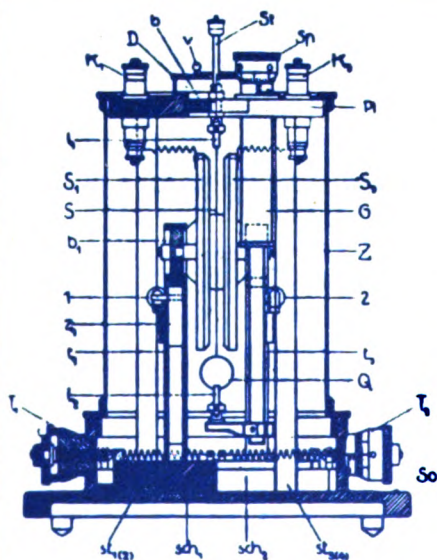
4 Pendel-Apparat

nach Sterneck, für Schwerkraftsmessungen zur Ermittlung von Lagerstätten, die an ausgeprägte tektonische Gebilde von weitem Umfang und hinreichenden Dichteunterschieden gegen das Grenzgebirge gebunden sind. An viele maßgebende Institute und Forschungsanstalten des In- und Auslandes geliefert.

Beschreibung Geo 7750 und Angebote kostenlos

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

M Ü N C H E N



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 8

15. April 1930
Redaktionsschluß für Nr. 10 am 1. Mai 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Vorträge von der 10. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 11. und 12. Januar 1930 in Breslau.

- R. Goldammer und H. Sack, Dispersion an polaren Lösungen. S. 345.
B. Brendel und H. Sack, Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit II. S. 345.
G. Hoffmann und W. S. Pforte, Zur Struktur der Ultrastrahlung. S. 347.
P. Debye, Röntgenzerstreuung an Flüssigkeiten und Gasen. S. 348.
W. Steubing, Feldverteilung und Fehlerquellen im Stark-effekt nach der Lo Surdo-Methode. S. 350.
H. Müller, Geschwindigkeitsmessungen in stehenden Luftwellen. S. 350.
E. Waetzmann u. H. Heisig, Zur Messung der unteren Hör-grenze. S. 351.
R. Fleischer und H. Teichmann, Die Erhöhung des lichtelektrischen Effektes des Kaliums durch Wasserstoff. S. 351.
R. Fleischer und H. Teichmann, Über den Einfluß von Stickoxyd auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums. S. 351.
R. Suhrmann und H. Theising, Eine einfache und exakte Methode zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen. S. 352.
E. Marx und A. E. H. Meyer, Über einen neuen lichtelektrischen Effekt an Alkalizellen. S. 352.

- E. Teller, Berechnung der angeregten Zustände des Wasserstoffmoleküls. S. 357.
W. Wessel, Über das Einfangen von Elektronen durch freie Heliumkerne und den Effekt von Davis und Barnes. S. 357.
H. Teichmann, Über die Messung schwacher Wechselströme mit Hilfe von Tellur-Platin Thermoelementen. S. 358.
K. Schuster, Zur Theorie des Tonraumes. S. 358.
E. Lewy, Über akustische Siebketten. S. 358.
Cl. Schaefer, Vorführung einiger Demonstrationsversuche. S. 359.
L. Bergmann, Demonstrationsversuche mit kurzen elektrischen Wellen. S. 359.
H. Pose, Messungen von Atomtrümmern aus Aluminium, Beryllium, Eisen und Kohlenstoff nach der Rückwärtsmethode. S. 360.
B. Claus, Leuchterscheinungen am Karborunddetektor. S. 360.
A. Eucken, Zur Kenntnis des Nernstschen Wärmesatzes. S. 361.
H. Ludloff, Über die Entropie fester Körper bei sehr tiefen Temperaturen. S. 362.

Originalmitteilungen:

- J. W. Williams u. J. M. Fogelberg, Über die elektrischen Momente aromatischer Diamine. S. 363.
R. Wierl, Anwendung der Elektronenbeugung auf das Problem der freien Drehbarkeit. S. 366.
A. T. Williams, Die Wellenmechanik und die homöo- und

heteropolaren Verbindungen. S. 367.

- J. Plotnikow und L. Šplait, Über einen Volumlichteffekt (Längsstreuung) der Lichtstrahlen beim Durchgang durch verschiedene Medien. Mit Tafel V und VI. S. 369.
F. Skaupy u. G. Liebmann, Korngröße und Strahlungseigenschaften nichtmetallischer Körper. S. 373.
F. Stark, Über den Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur. S. 375.
W. Graffunder, Über den lichtelektrischen Effekt bei Trocken-gleichrichtern. S. 375.
A. Smits, Innere Gleichgewichte in den festen Phasen I. S. 376.
R. Orthner, Über eine neue Deutung des Michelson-Phänomens. S. 383.
P. Stephan, Zur Mechanik der Kontinentverschiebungen. S. 385.

Besprechungen:

- F. I. G. Rawlins und A. M. Taylor, Infrared Analysis of Molecular Structure. S. 391.
E. Günther, Physikalisches Arbeitsbuch. II. S. 391.
A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband. S. 391.
B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. S. 392.
F. Löwe, Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente. S. 392.
G. Joos, Atomphysik und Sternphysik. S. 393.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1930. S. 393.

Personalien. S. 400.

Gesuche. S. 400.

VORTRÄGE VON DER 10. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN-SACHSEN-SCHLESILIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 11. UND 12. JANUAR 1930 IN BRESLAU.

R. Goldammer und H. Sack (Leipzig), Dispersion an polaren Lösungen.

Der Vortrag war im wesentlichen eine Wieder-gabe unserer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit (31, 224, 1930).

B. Brendel und H. Sack (Leipzig), Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit II.

Die Methode und Apparatur zur Messung der Dispersion der Leitfähigkeit von wäßrigen Elektrolyten wurde von uns gemeinsam mit Herrn

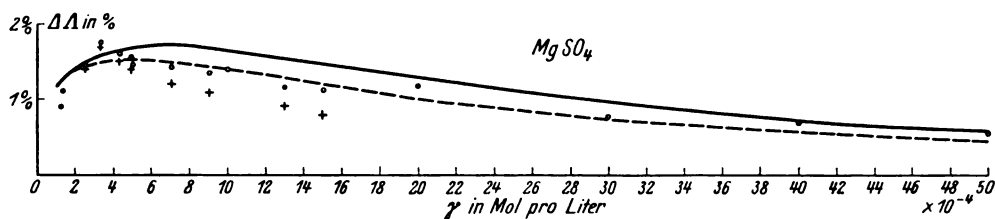


Fig. 1.

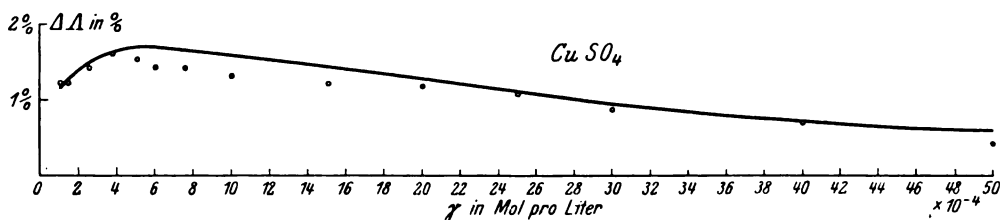


Fig. 2.

Dr. Mittelstaedt bereits in dieser Zeitschrift mitgeteilt¹⁾. Die damals angegebenen Messungen an $MgSO_4$ konnten mit verschiedenen Zellen bestätigt und erweitert werden. Die Versuche ergaben, daß sich der Effekt nicht ändert unter sonst gleichen Umständen, wenn die Widerstandskapazität der Zelle verkleinert wurde. Es gelang daher, wesentlich höhere Konzentrationen mit der gleichen Genauigkeit zu messen, indem wir als Elektrode nur noch einen vorn abgerundeten $\frac{1}{2}$ mm starken und 6 mm langen Platinstift verwendeten. Die Zellen sind aus Glas und von der in der zitierten Arbeit angegebenen Bauart. Die Messungen der prozentualen Änderung der Gesamtleitfähigkeit gegen KCl als Vergleichselektrolyt wurden sämtlich bei einer Wellenlänge von 16 m und einer Temperatur von 20° vorgenommen. Nur einige Werte für $MgSO_4$ wurden bei 25° gemessen und sind für 20° korrigiert worden. Es ergab sich dabei, daß die theoretisch errechnete Temperaturabhängigkeit des Effektes mit den experimentellen Resultaten gut übereinstimmt. In Fig. 1 sind die Meßresultate an $MgSO_4$ dargestellt. Die experimentell bestimmten Werte zeigen eine Abweichung von den theoretisch errechneten, die bei einer Konzentration von etwa 4×10^{-4} Mol pro Liter beginnt und bis 22×10^{-4} Mol pro Liter reicht. Die mit + bezeichneten Punkte geben die gefundenen Werte für $MgSO_4$ bei 25° an. Die zugehörige theoretische Kurve ist gestrichelt gezeichnet. Die eben erwähnten Abweichungen sind bei beiden Temperaturen innerhalb des Meßfehlers die gleichen. Völlig das gleiche Bild ergeben die Resultate an $CuSO_4$, die in Fig. 2 dargestellt sind. Ein Unterschied des Effektes zwischen $MgSO_4$ und $CuSO_4$ konnte nicht festgestellt werden. Theoretisch ergibt sich durch die Verschiedenheit der Beweg-

lichkeiten und damit der Relaxationszeit von $MgSO_4$ und $CuSO_4$ eine kleine Differenz zwischen den theoretischen Kurven. Sie liegt jedoch innerhalb des Meßfehlers. Fig. 3 gibt die Resultate

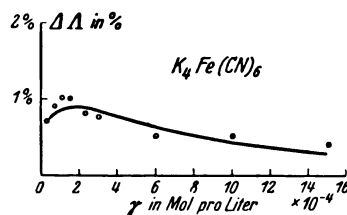


Fig. 3.

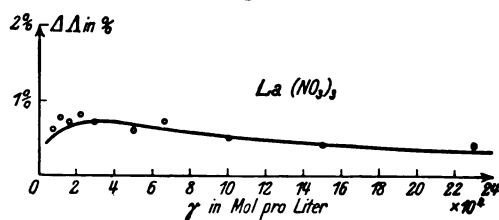


Fig. 4.

an $K_4Fe(CN)_6$, Fig. 4 die an $La(NO_3)_3$. Bei $La(NO_3)_3$, $K_4Fe(CN)_6$ liegen die experimentell gefundenen Punkte nahe der theoretischen Kurve; für kleine Konzentrationen scheinen sie hier höher zu liegen. Die theoretischen Werte von $MgSO_4$, $CuSO_4$ und $La(NO_3)_3$ sind auf Grund der Beweglichkeiten für eine Temperatur von 18° gerechnet, während die Werte von $K_4Fe(CN)_6$ für 25° gerechnet sind. Die theoretische Kurve für $K_4Fe(CN)_6$ wird also mit den richtigen Beweglichkeiten für 20° gerechnet etwas höher liegen. Die Beweglichkeiten der Ionen wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.

Es wurden ferner die Säuren HCl und H_2SO_4 gemessen. Tabelle I gibt die Resultate an HCl . Wie man leicht einsieht, müssen die Werte negativ oder zum mindesten sehr klein sein, denn die Beweglichkeit des H -Ions ist fast 5 mal größer als

1) Physik. Zeitschr. 29, 627, 1928; 30, 567, 1929.

Tabelle I.
HCl.

γ	ΔA in Proz. beobachtet	ΔA in Proz. berechnet
0,0001	— 0,1	— 0,1
0,0002	— 0,1	— 0,12
0,0003	— 0,3	— 0,12

die des *K*-Ions, wodurch die Relaxationszeit stark verkleinert und damit die absolute Größe des Effektes verringert wird. Außerdem sind die Messungen relativ gegen *KCl* angegeben. Nun entspricht etwa der mittleren Konzentration $\gamma = 0,0002$ Mol pro Liter für *HCl* eine Konzentration von $\gamma = 0,0005$ für *KCl*. *KCl* hat bei dieser Konzentration einen theoretischen Effekt von 0,27 Proz. Da wir nun *KCl* als Vergleichselektrolyt haben, so bleibt für die absolute Änderung der Leitfähigkeit von *HCl*, bei einem gemessenen Effekt von — 0,1 Proz., nur + 0,17 Proz., was etwa der Theorie entspricht. Aus dem gleichen Grunde ist auch die theoretisch zu erwartende und experimentell gefundene Leitfähigkeitszunahme an *H₂SO₄* sehr klein (Tabelle II). Eine absolute Verringerung der Leit-

Tabelle II.
H₂SO₄.

γ	ΔA in Proz. beobachtet	ΔA in Proz. berechnet
0,00005	+ 0,2	+ 0,03
0,0001	+ 0,1	+ 0,02
0,00015	0	+ 0,01
0,0002	— 0,1	0

fähigkeit von *HCl*, wie sie von Deubner¹⁾ bei 34 m beobachtet wurde, konnten wir nicht feststellen.

Von Interesse, im Hinblick auf ihren Dissoziationsgrad, sind die schwachen Elektrolyte. Aus den wenigen Resultaten, die wir heute vorlegen können, kann noch nicht viel auf ihre Konstitution geschlossen werden. Die Änderung der Leitfähigkeit ist auch so gering, daß sie meist in der Nähe des Meßfehlers liegt. Die experimentellen Werte an *HgCl₂* und *CH₃COOH* sind in den Tabellen III und IV angegeben.

Tabelle III.
HgCl₂ ΔA in Proz.

γ	gegen <i>KCl</i>	absolut
0,0025	— 0,7	— 0,5
0,0125	— 0,3	— 0,1
0,025	— 0,2	+ 0,1
0,05	— 0,2	+ 0,1
0,125	— 0,1	+ 0,2

1) Physik. Zeitschr. 30, 946, 1929.

Tabelle IV.
CH₃COOH ΔA in Proz.

γ	gegen <i>KCl</i>	absolut
0,002	+ 0,2	+ 0,48
0,005	— 0,3	0
0,05	— 0,3	— 0,04

Der hohe negative Wert bei 0,00025 Mol pro Liter bei *HgCl₂* kann allerdings nicht die Genauigkeit der anderen Messungen beanspruchen. *CH₃COOH* zeigt bei den angegebenen Konzentrationen nach Berücksichtigung der Änderung von *KCl* erst bei kleinen Konzentrationen eine Dispersion. In der demnächst erscheinenden Dissertation des einen von uns wird ausführlicher auf die gemachten Angaben und die daraus zu ziehenden Folgerungen eingegangen werden.

Herrn Prof. Debye danken wir herzlichst für viele Anregungen und sein stetes Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte.

Leipzig, Phys. Inst. der Universität, Januar 1930.

G. Hoffmann und W. S. Pforte (Halle), Zur Struktur der Ultrastrahlung.

Die Registrierkurven der auf Muottas Muraigl im Oberengadin aufgestellten großen Apparat¹⁾ zur Untersuchung der Heßschen Ultrastrahlung zeigen abgesehen von Luftdruckeinflüssen usw. in den Stundenwerten unregelmäßige Schwankungen von ± 1 Proz. Neben einer allgemeinen Unruhe treten ferner im Lauf eines Tages gelegentlich deutlich markierte Stöße auf. Diese Erscheinungen können entweder 1. durch äußere Strahlungsschwankungen oder 2. durch statistische Schwankungen in der Ionenbildung oder 3. durch Apparaturstörungen bedingt sein.

Zur Entscheidung dieser für alle künftigen Arbeiten wichtigen Fragen wurde eine Zwillingsapparat konstruiert, bestehend aus zwei gleichen, großen Bombengefäßen mit Elektrometern und einer gemeinsamen Kompensationsvorrichtung. Es ergab sich nun bei den in Halle ausgeführten Registrierungen, daß die Ionisation beider Bomben, die jede in einen Bleipanzer von 10 cm Stärke zur Abschirmung der Umgebungsstrahlung eingeschlossen war, zeitlich unabhängig voneinander im Betrage von etwa ± 1 Proz. schwankt. Dies beweist, daß weder äußere Strahlungsschwankungen noch Störungen der Kompensationsvorrichtung der Grund sein können, denn

1) G. Hoffmann und F. Lindholm, Gerlands Beitr. z. Geophysik 20, 12, 1928; F. Lindholm, Gerlands Beitr. z. Geophysik 22, 141, 1929.

dann hätten die Schwankungen simultan erfolgen müssen. Es bleibt nur die Möglichkeit, daß die Schwankungen durch die Ionenabscheidung bedingt werden. Um die Eigenschaften der Apparatur weiter zu prüfen, wurde die ganze Anordnung in Staßfurt im Steinsalzbergwerk (Berlepsch-Maybach-Schachtenanlage) 406 m unter Tag aufgebaut. Der hier im großen Festsaal mit Steinsalzwänden innerhalb des Bleipanzers gemessene sehr gleichförmige Reststrom betrug nur 4 Proz. des in Halle gemessenen Stromes (der Strom in diesen Druckapparaturen wird also schon in Meeresniveau zu 96 Proz. von der Heßschen Ultrastrahlung hervorgerufen). Wurde nun im Bergwerk die Apparatur mit γ -Strahlung des Radiums bestrahlt, deren Ionisationsintensität der in Halle durch Heßsche Strahlung erzeugten Ionisierung gleich gemacht war, so ergaben sich wesentlich ruhigere Kurven als in Halle. Die Schwankung des Stundenwertes betrug nur 0,15 Proz. Diese Schwankungsgröße ist in Übereinstimmung mit der statistischen Schwankung der Ionisation, die sich aus der Größe der Ionenmengen der Einzeleffekte der γ -Strahlen schätzen läßt, und zeigt, daß die Apparatur ordnungsmäßig arbeitet.

Die gemessene Schwankungsgröße der Ultrastrahlung muß daher als eine spezifische Struktureigenschaft gedeutet werden, das heißt die Einzeleffekte innerhalb der benutzten Apparatur müssen etwa 50 mal so groß sein als die von γ -Strahlen¹⁾.

Über die Natur der Stöße, die auch in Halle — nicht in Staßfurt — in jedem Apparat unabhängig vom andern registriert wurden und die Ionenmengen von etwa 2—10 Millionen entsprechen, kann erst von weiteren Versuchen Aufklärung erhofft werden. Man könnte an Atomzertrümmerungsprozesse denken. Versuche mit verschiedenen Gasen sind in Ausführung begriffen.

Die Mittel zur Konstruktion der großen Zwillingsapparatur sind von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bewilligt worden, der auch an dieser Stelle hierfür gedankt sei²⁾.

1) Neueste Beobachtungen haben folgendes gezeigt: Wenn die beiden Apparate innerhalb eines gemeinsamen Bleipanzers übereinander gelegt werden, so treten deutlich simultane Schwankungen auf, die offenbar im Sinne der Bothe-Kolhörsterschen Beobachtungen zu deuten sind.

2) Eine ausführliche Publikation erscheint demnächst in der Zeitschrift für Physik.

Halle, Physikalisches Institut.

P. Debye (Leipzig), Röntgenzerstreuung an Flüssigkeiten und Gasen.

Der auf der Breslauer Tagung gehaltene Vortrag hatte Bezug auf die Unterscheidung von

Isomeren mit Hilfe ihrer Zerstreuung, was auch im Titel zum Ausdruck kam. In der Einleitung wurden die Prinzipien der Messung erläutert und an einem Beispiel gezeigt, wie verschieden sich Flüssigkeiten und Gase verhalten. Die Resultate bezüglich der Isomere wurden nun schon in einer vorläufigen Mitteilung (Physik. Zeitschr. 31, 142, 1930) veröffentlicht. Ich darf daher diese Gelegenheit einer Zusammenstellung der Breslauer Vorträge dazu benutzen, die genannten einleitenden Bemerkungen vorzubringen. Durch den obigen abgeänderten Titel soll dem Sachverhalt Rechnung getragen werden.

Wenn man eine Flüssigkeit bestrahlt, so werden sich in ihrer Zerstreuung zwei Wirkungen überlagern: die intermolekulare Interferenz von Molekül zu Molekül und die innermolekulare Interferenz von Atom zu Atom im Einzelmolekül. Solange der letztere Effekt noch nicht rein beobachtet war, konnte man nicht mit Sicherheit zwischen den beiden Effekten unterscheiden, man wußte nur, daß die intermolekularen Interferenzen bei Flüssigkeiten jedenfalls eine besondere Rolle spielen. Nachdem wir nun die innermolekularen Interferenzen an Substanzen in Gasform (Physik. Zeitschr. 30, 84, 1929; Sächs. Akademie-Berichte 81, 29, 1929; Physik. Zeitschr. 30, 524, 1929) nachgewiesen haben, möchte ich an dem Beispiel des CCl_4 zeigen, wie das Gasdiagramm und das Flüssigkeitsdiagramm sich gegenseitig verhalten.

Zunächst sei bemerkt, daß es gelungen ist, an CCl_4 -Dampf die ersten 4 Maxima in der Zerstreuungskurve zu beobachten und zwar mit Hilfe von Molybdän $K\alpha$ -Strahlung, die durch ein dünnes Zirkonblech gefiltert war¹⁾. Mit Kupfer- K -Strahlung (gefiltert durch Nickelblech) haben nur noch 3 Maxima im ganzen zur Verfügung stehenden Winkelbereich von 180° Platz. Die Aufnahmen geschahen mit Hilfe von Zerstreuungsapparaten, deren Konstruktionsprinzip schon durch eine Skizze erläutert wurde (Sächs. Akad. loc. cit.). Bis zu einem mittleren Winkelbereich wurde der früher schon erwähnte Apparat benutzt, für große Winkel gegen den Primärstrahl wurde eine neue Zerstreuungskamera angefertigt. Die Aufnahmen wurden photometriert²⁾ und die erhaltenen Schwärzungs-

1) Dem Laboratorium von Philips in Eindhoven möchte ich hier danken für die freundliche Überlassung eines Stückchens Zirkonbleches.

2) Ich darf hier wieder Herrn Dr. Hansen danken, der uns die Benutzung des Zeißschen Photometers in Jena gestattete.

Einige Registrierungen wurden mit dem Photometer des Jenaer Physikalischen Institutes ausgeführt, für dessen Bereitstellung wir Herrn Geheimrat Wien bestens danken.

kurven in Intensitäten umgewertet. Das Resultat wird dargestellt durch Fig. 1. Die obere Kurve stellt die gestreute Intensität an CCl_4 -Dampf dar als Funktion des Winkels zwischen Primär- und Sekundärstrahl. Die untere Kurve gibt die Intensität als Funktion der Größe $x = 2 \sin \frac{\theta}{2}$, die bei diesen Interferenzfragen immer die eigentliche Variable ist. Der verfügbare Wertebereich

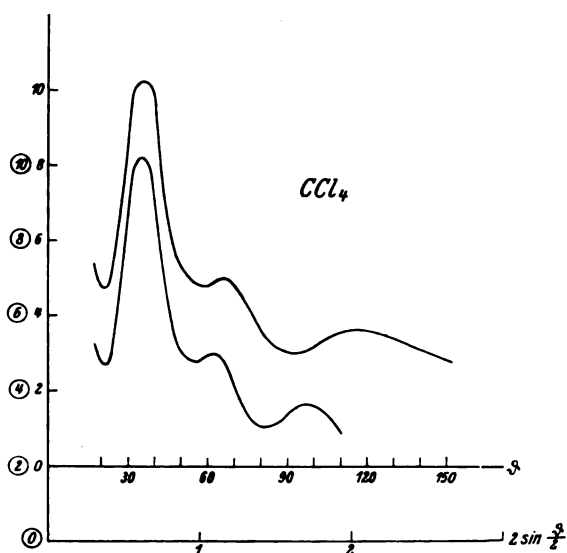


Fig. 1.

von x erstreckt sich von $x = 0$ bis $x = 2$. Man sieht wie nahezu der ganze Bereich erfaßt ist und stellt fest, daß er 3 Maxima enthält, die auf die Interferenz der Sekundärstrahlungen der 4 Cl-Atome beruhen. In der Darstellung der Intensität als Funktion von x sollten die Abszissen der Minima sich in erster Näherung (d. h. wenn die Atome als Punkte ohne Ausdehnung behandelt werden) verhalten wie 3 : 7 : 11 und die Abszissen der Maxima wie 5 : 9 : 13, was man an Hand der Fig. 1 bestätigt.

Weiter wurden nun neben den Gaszerstreuungen auch verschiedene Zerstreungskurven von flüssigem CCl_4 aufgenommen. Es wurde dazu ein Apparat konstruiert, in dem die Primärstrahlung auf die freie Oberfläche der Flüssigkeit auffiel und die gestreute Strahlung aufgenommen wurde auf einem kreisförmig gebogenem Film, dessen Kreis seinen Mittelpunkt dort hatte, wo die Primärstrahlung auf die Flüssigkeitsoberfläche auffiel. Die Methode ist ähnlich der von Prins verwendeten (Zeitschr. f. Phys. 56, 617, 1929). Nur hält Prins es für nötig, die Röntgenröhre mit der daran fest verbundenen Filmkassette während der Aufnahme um einen gewissen Winkelbereich hin- und herzuschwenken. Man kann

sich leicht überlegen, daß diese Schwenkung vollständig unnötig ist. In unserem Falle stand daher die Röhre und der Film fest. Die Aufnahmen fanden statt¹⁾ unter zwei Einfallswinkeln von 5° und von 15° . Die erhaltenen Filme wurden photographiert und die Schwärzung in Intensität umgewertet. Durch die Absorption der Strahlung in der Flüssigkeit wird eine Fälschung der Intensitätskurve bewirkt. Ist α der Glanzwinkel der Primärstrahlung gegen die Flüssigkeitsoberfläche, so findet man, daß die Absorption für die Intensität in der Richtung θ einen Faktor bedingt vom Werte

$$\frac{1}{\mu} \frac{\sin(\theta - \alpha)}{\sin \theta + \sin \alpha},$$

wenn μ den Absorptionskoeffizient der Strahlung in der Flüssigkeit bedeutet. Für diesen Einfluß wurden die Intensitätskurven korrigiert. Man erhält dann die ausgezogene Kurve in Fig. 2. Es treten daher zwei deutliche Maxima auf bei $\theta = 17,5^\circ$ und $\theta = 32^\circ$, und zwei weniger deutliche Erhebungen bei etwa $\theta = 44^\circ$ und $\theta = 66^\circ$. Zum Vergleich ist in Fig. 2 außerdem die Kurve für CCl_4 -Gas gestrichelt eingetragen. Die ersten drei Erhebungen der ausgezogenen Flüssigkeitskurve sind wohl im wesentlichen den für die Flüssigkeit charakteristischen intermolekularen Interferenzen zuzuschreiben; die vierte Erhebung, die mit dem zweiten Maximum der Gaskurve zusammenfällt, dürfte dagegen auf innermolekulare Interferenz zurückzuführen sein. Sie liegt bei einem so großen Winkel gegen den Primärstrahl, daß doch im Wesentlichen die

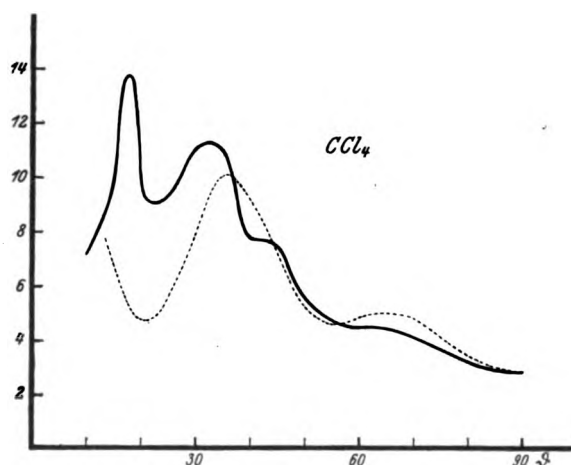


Fig. 2.

intermolekularen Interferenzwirkungen abgeklungen sein werden. Man kann nunmehr solche Intensitätskurven für Flüssigkeiten mit Rücksicht

¹⁾ Sie wurden im Leipziger Institut ausgeführt von R. Kaiser und H. Mencke.

auf die Atominterferenz korrigieren und erhält dann eine reduzierte Kurve, welche die intermolekularen Interferenzen rein darstellt. Aus dieser bereinigten Kurve ist es nun möglich, mittels eines einfachen Verfahrens eine Kurve abzuleiten, welche die Verteilungswahrscheinlichkeit der Moleküle darstellt. So bekommt man dann experimentell ein Bild der Molekülanordnung in der Flüssigkeit. Über die Ausführung dieses Verfahrens wird demnächst berichtet werden.

Leipzig, den 11. Februar 1930.

W. Steubing (Breslau), Feldverteilung und Fehlerquellen im Starkeffekt nach der Lo Surdo-Methode.

Weniger optische Abbildungsschwierigkeiten und Stromschwankungen sind verantwortlich für mangelnde Definition aufgespaltener Linien bei dieser Methode als Veränderungen durch die Entladung an der Kathode. Deren geometrische Form ist für die Größe des Feldes und den Feldverlauf (neben richtigem Gasdruck) in erster Linie maßgebend. Sowohl durch okulare Beobachtung an der zerlegten $H\beta$ -Linie als auch durch spektrographische Aufnahmen mit hoher Dispersion von $H\beta$ und $H\gamma$ wurde festgestellt, daß der Höchstwert des Feldes stets an der wirklichen Kathodenoberfläche liegt, und die angebliche Raumladung vor der Kathode nicht für die Rückwärtskrümmung der Linien an der Elektrodenoberfläche zur Erklärung herangezogen werden kann. Endlich wurden die Versuchsbedingungen mitgeteilt, wie man fehlerfreie, gut definierte Aufnahmen erhält.

H. Müller (Breslau), Geschwindigkeitsmessungen in stehenden Luftwellen.

Im Anschluß an die Arbeit von Goldbaum und Waetzmann¹⁾ wurden in stehenden Luftwellen Messungen mit Widerstandsthermometern ausgeführt, um ihre Verwendbarkeit zu Schallmessungen weiterhin zu prüfen.

Stellt man einen elektrisch geheizten Wollastendraht in den Schwingungsbauch einer stehenden Luftwelle, so erhält man die maximale Kühlwirkung durch die bewegte Luft. Dieser Kühleffekt sollte normalerweise aus zwei Komponenten bestehen. Da die Geschwindigkeit der Luftwelle durch den Ausdruck $v = v_{\max} \cdot \sin \omega t$ gegeben ist, und da die Kühlwirkung in gewissen Grenzen proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit ist, ergibt sich ein konstanter Kühleffekt und ein solcher von der Periode des Ober-

tones. Überlagert sich der Geschwindigkeit $v_{\max} \cdot \sin \omega t$ noch eine Gleichstromgeschwindigkeit, die etwa durch Konvektion hervorgerufen ist, so tritt noch ein Grundtoneffekt hinzu.

Die Versuchsanordnung zur Absolutmessung dieser drei Effekte war die folgende: Die stehende Schallwelle wurde in einem Rohr erzeugt, an dessen gedacktem Ende ein Wiensches Membranmanometer angebracht war. Dieses diente einmal zur Kontrolle der Resonanzabstimmung des Rohres und der Obertonfreiheit, und zweitens wurde so die Druckamplitude gemessen, womit unter bestimmten Voraussetzungen auch die Geschwindigkeitsamplitude gegeben ist. Handelte es sich um die Messung des konstanten Kühleffekts, so lag das Widerstandsthermometer in einer Brückenordnung; sollte der periodische Kühleffekt gemessen werden, so wurden die an dem Draht entstehenden Wechselspannungen durch Siebkreise nach Grund- und Oberton getrennt, verstärkt und einzeln gemessen.

Die Messergebnisse waren folgende:

1. Konstanter Kühleffekt. Es besteht eine starke Frequenzabhängigkeit in dem Sinn, daß der konstante Kühleffekt bei gegebener Geschwindigkeitsamplitude um so kleiner wird, je höher die Frequenz ist. (Damit wurden die schon von Goldbaum und Waetzmann gemachten Beobachtungen bestätigt.) Er wächst mit steigender Drahttemperatur.

2. Obertoneffekt. Bei einer bestimmten Frequenz und Temperatur wurde der Obertoneffekt als Funktion der Geschwindigkeitsamplitude gemessen und diese Meßreihe bei anderen Frequenzen und Temperaturen wiederholt. Man erhält dann Kurven, die, wie zu erwarten ist, parabelförmig verlaufen. Auch hier besteht eine Frequenzabhängigkeit in demselben Sinne wie beim konstanten Kühleffekt. Der Obertoneffekt wächst mit steigender Temperatur des Drahtes. Im Schwingungsknoten ist der Effekt gleich Null, während er im Schwingungsbauch sein Maximum erreicht.

3. Grundtoneffekt. Die hierbei erhaltenen Kurven waren nicht reproduzierbar. Das ist insofern nicht zu verwundern, als das Auftreten des Grundtoneffektes auf die schon mehrfach beobachteten, komplizierten Strömungserscheinungen im Innern eines Schallrohres zurückzuführen sein dürfte.

Während also der Grundtoneffekt für Meßzwecke nicht zu gebrauchen ist, kann man durch Messung sowohl des konstanten Kühleffekts wie des Obertoneffekts mit Widerstandsthermometern quantitative Messungen in Schallwellen ausführen, wenn man sich den Draht entsprechend geeicht hat.

¹⁾ G. Goldbaum und E. Waetzmann, Zeitschr. f. Phys. 54, 179, 1929.

E. Waetzmann und H. Heisig (Breslau), Zur Messung der unteren Hörgrenze.

Es wurde über einige vorläufige Messungen berichtet. Die ausführliche Arbeit soll in den Annalen der Physik erscheinen.

R. Fleischer und H. Teichmann (Dresden), Die Erhöhung des lichtelektrischen Effektes des Kaliums durch Wasserstoff.

Nach der Herstellung lichtelektrischer Alkalizellen durch Gießen, Destillieren oder durch Elektrolyse ist es meist notwendig, besonders wenn die Zellen für technische Zwecke benutzt werden sollen, diese einem besonderen Sensibilisierungsprozeß zu unterwerfen. Dazu wird eine Methode benutzt, die bereits 1910 von Elster und Geitel¹⁾ beschrieben und angewandt worden ist. Auf Grund zweier Arbeiten schließt Suhrmann²⁾ 3), daß die hohe lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums im sichtbaren Gebiete des Spektrums auf die Gegenwart von H^+ -Ionen zurückgeführt werden muß. Molekularer Wasserstoff übt danach keinen Einfluß auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums aus. Es ist auf jeden Fall ein Verdienst Suhrmanns, den Bindungsvorgang zwischen Alkalimetallen und Gas als Problem wieder aufgegriffen zu haben. Aber zwei Beobachtungen, die man bei der Sensibilisierung von Kaliumzellen mittels Glimmentladung machen kann, sprechen gegen die Anschauung Suhrmanns. Erstens wird während der Glimmentladung Kalium zerstäubt und zweitens ist der Erfolg des Sensibilisierungsprozesses abhängig vom Gasdruck in der Zelle⁴⁾. Beide Beobachtungen weisen darauf hin, daß zur Steigerung der Empfindlichkeit dampfförmiges Kalium vorhanden sein muß. Ob das Gas, mit dem sich das dampfförmige Kalium zu einer mehr oder weniger leichten chemischen Verbindung vereinigt, molekular sein kann oder ionisiert sein muß, darüber sollen folgende Versuche entscheiden.

1. Es wird eine im Hochvakuum auf eine durch Glühen entgaste Platinfolie aufgedampfte K -Schicht mit molekularem Wasserstoff beschickt, um den Einfluß von molekularem Wasserstoff auf eine dünne K -Schicht festzustellen. Die lichtelektrische Empfindlichkeit nimmt sehr rasch ab, selbst nach 24 Stunden langem Stehen im Hochvakuum ist die Ausbeute nur unwesentlich gestiegen.

2. Die mit Wasserstoff übersättigte K -Schicht wird durch erneutes Aufdampfen von Kalium im Hochvakuum mit einer neuen Kaliumschicht belegt. Bei gleichzeitiger Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit tritt ein scharfes Maximum bei 436 $m\mu$ auf.

3. Es wird auf die bis zur lichtelektrischen Unempfindlichkeit im sichtbaren Gebiete des Spektrums abgeglühte Platinfolie einmal im Hochvakuum und dann in einer Wasserstoffatmosphäre von etwa 10^{-3} mm Hg eine Kaliumschicht aufgedampft. Es wird im zweiten Falle eine wesentlich höhere Empfindlichkeit und ein Maximum bei 436 $m\mu$ erhalten.

4. Es werden die Versuche Suhrmanns wiederholt, ohne jedoch die Resultate reproduzieren zu können. Es gelingt nicht durch Ionenbombardement eine Empfindlichkeitssteigerung zu erhalten.

Die Versuche sind geeignet zu zeigen, daß zur Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit einer Kaliumkathode die Gegenwart dampfförmigen Kaliums wesentlich ist, und daß die integrale Empfindlichkeit sowie die spektrale Empfindlichkeitsverteilung einer Schicht nicht an die Gegenwart von ionisiertem Wasserstoff bei der Sensibilisierung gebunden ist, sondern durch molekularen Wasserstoff verursacht wird.

(Die Arbeit erscheint ausführlich in der Zeitschrift für Physik.)

Dresden, Physikalisches Institut der Sächsischen Technischen Hochschule. Im Februar 1930.

R. Fleischer und H. Teichmann (Dresden), Über den Einfluß von Stickoxyd auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums.

Der Einfluß des Gasgehaltes auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle ist zweierlei Art. Der lichtelektrische Effekt ist einmal von der Menge und dann von der Art des ad- und absorbierten Gases abhängig¹⁾ 2). Die Abhängigkeit von der Art des Gases zeigt sich z. B. bei den Alkalimetallen in der Lage des selektiven Maximums der lichtelektrischen Empfindlichkeit. So ist für Kalium mit Wasserstoff oder einem der Edelgase das Maximum bei 436 $m\mu$ charakteristisch. Kalium mit Sauerstoff liefert ein Maximum bei 313 $m\mu$. Kalium mit einem Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch wird durch ein Maximum bei 390 $m\mu$ gekennzeichnet. Ist das Kalium mit einem dieser elementaren Gase einmal bis zu einem gewissen Zustande gesättigt, so wird diese

1) M. Sende und H. Simon, Ann. d. Phys. **65**, 697, 1921.

2) R. Fleischer und H. Dember, Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 133, 1926.

1) I. Elster und H. Geitel, Physik. Zeitschr. **11**, 257, 1910.

2) R. Suhrmann und H. Theissing, Zeitschr. f. Phys. **52**, 553, 1928.

3) R. Suhrmann, Physik. Zeitschr. **29**, 811, 1928.

4) R. Fleischer, Physik. Zeitschr. **30**, 320, 1929.

mehr oder weniger leichte Kalium-Gas-Verbindung keine wesentliche Veränderlichkeit ihrer lichtelektrischen Empfindlichkeit zeigen, sofern nicht Änderungen im Gasgehalt oder äußere Eingriffe dazuführen.

Anders verhalten sich Gasverbindungen, die stark reduzierend wirken, z. B. NO .

Setzt man eine Kaliumschicht 15 Minuten der Einwirkung von NO (etwa 10^{-3} mm Hg) aus, pumpt dann ab und mißt die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Kaliumschicht, so zeigt sich, daß die lichtelektrische Ausbeute der Schicht sehr stark gesunken ist, daß sich die langwellige lichtelektrische Grenze in das sichtbare Gebiet verschoben hat, und daß ein selektives Maximum bei 334 $m\mu$ schwach angedeutet ist. Verbleibt nun diese Kalium-Stickoxyd-Schicht weitere 24 Stunden im Hochvakuum, so steigt die Empfindlichkeit im ultravioletten Gebiete des Spektrums sehr stark an, das Maximum tritt scharf bei 365 $m\mu$ hervor, die langwellige lichtelektrische Grenze wandert wieder nach dem roten Ende des sichtbaren Spektrums.

NO zeigt ein ganz anderes Verhalten wie H_2 . Vermutlich spielt bei der Empfindlichkeitssteigerung die reduzierende Wirkung des NO eine Rolle.

(Die Arbeit ist erschienen in der Zeitschr. f. Phys. 60, 317, 1930.)

Dresden, Physikalisches Institut der Sächsischen Technischen Hochschule. Im Februar 1930.

R. Suhrmann und H. Theissing (Breslau), Eine einfache und exakte Methode zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen.

Bei der Ermittlung der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen durch Messung der Strom-Gegenfeldkurve bestimmt man den lichtelektrischen Strom (in Abhängigkeit vom Anodenpotential), im allgemeinen in der Weise, daß man die Kathode mit einem Quadrantenelektrometer verbindet und dessen Aufladung pro Zeiteinheit mit der Stoppuhr mißt. Für den vorliegenden Zweck hat diese Methode folgende Nachteile: 1. Während der Aufladung des Elektrometers ändert sich das Potential der Kathode und damit die an der Zelle liegende Spannung; 2. die Trägheit der Elektrometernadel beeinflusst die scheinbare Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers, wenn man bei beginnender Aufladung mißt; 3. stoppt man erst dann ab, wenn sich die Nadel gleichmäßig bewegt, so läuft man Gefahr, daß sich das Elektrometer nicht mehr der Zeit proportional auflädt; 4. bei

Ermittlung einer größeren Anzahl von Meßpunkten benötigt man wegen der großen Trägheit des schwingenden Systems längere Zeit für die Aufnahme einer Kurve.

Den letzteren Übelstand kann man durch Verwendung eines empfindlichen Fadenelektrometers beheben, doch bleiben auch hierbei der erste, zweite und dritte Nachteil der üblichen Methode.

Es wird daher vorgeschlagen, das Fadenelektrometer unter Anwendung einer Kompensationsmethode zur Aufnahme der Strom-Spannungskurven zu benutzen. Der lichtelektrische Strom erzeugt einen positiven Spannungsabfall längs eines Hochohmwiderstandes (10^{10} bis $10^{11} \Omega$), der durch eine negative meßbare Spannung (z. B. 0,030 bis 5 Volt) gerade kompensiert wird¹⁾. Die Gleichheit der Spannungen wird mit einem Fadenelektrometer oder noch besser mittels eines Doppelgitterröhren-Voltmeters und einem Schleifengalvanometer als Nullinstrument beobachtet. Die Vorteile dieser Methode sind folgende:

1. Die oben genannten Nachteile der üblichen Methode fallen sämtlich weg, insbesondere erlaubt die geringe Trägheit des Elektrometerfadens bzw. der Galvanometerschleife ein sehr schnelles und exaktes Messen; 2. man erhält den lichtelektrischen Strom in Abhängigkeit von der Anodenspannung im Absolutmaß; 3. die Verwendung des Röhrenvoltmeters erhöht die Empfindlichkeit der Messung; 4. man ist unabhängig von der Proportionalität der Verstärkung mit der zu verstärkenden Spannung.

1) Den Spannungsabfall direkt ohne Kompensation zu messen ist fehlerhaft, wie sich zeigen läßt.

Erich Marx und A. E. Herbert Meyer (Leipzig), Über einen neuen lichtelektrischen Effekt an Alkalizellen. (Vorgetragen mit experimenteller Vorführung auf der Gauver- sammlung der Deutschen Physikalischen Ge- sellschaft in Breslau am 11. Januar 1930 von Erich Marx.)

I. In einer vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften¹⁾ hat der eine von uns (Marx) über einen neuen lichtelektrischen Effekt an Alkalizellen berichtet. Der Effekt besteht in folgendem: Bestrahlt man eine Kaliumelektrode mit Licht von der Schwingungszahl ν , so ist ihr Aufladepotential I nach Einsteins Gleichung gegeben durch $h(\nu - \nu_0) = eI$, wo ν_0 die langwellige Grenze, h die Plancksche Konstante ist. $h\nu_0$ ist seinem Betrage nach gleich dem Kontaktpotential des Kaliums in der Zelle.

1) Die Naturwissenschaften, 17, 806 - 807. 1929.

Hiernach müßte, hinreichende gegenseitige Isolation der Elektroden der Zelle und Lichtintensität vorausgesetzt, das Aufladepotential bei Einstrahlung von nicht monochromatischem Licht lediglich abhängen von der kürzesten Strahlung, welche in dem einfallenden Strahlenbündel vorhanden ist.

Fiel aber weißes Licht eines Kohlebogens in eine Kaliumzelle, die so konstruiert war, daß die Anode weder von direktem noch von reflektiertem Licht getroffen werden konnte, so ergab sich eine Zunahme des Aufladepotentials, wenn in den Gang des Lichtes ein Filter geschaltet wurde, welches im wesentlichen die blauen Strahlen hindurchließ, die roten aber absorbierte. Das Aufladepotential wird also durch die Gegenwart von langwelligem Licht verkleinert, gegenüber dem Grenzpotential, das der kürzesten Wellenlänge des einfallenden Lichtes entspricht.

Diesen Effekt will ich Ihnen zunächst in zweifacher Form vorführen. Ich will zunächst zeigen, daß bei Bestrahlung dieser geschützten Kaliumzelle durch die angebrachte kleine Blende sich ein Grenzpotential (= G.P.) einstellt, unabhängig von der Stärke der Belichtung. Sie sehen dies an dem bei Variation der Intensität unveränderlich bleibenden Ausschlag des Einfaden-elektrometers. Schalte ich aber in den Gang des Lichtes ein Blaufilter (Schottfilter BG 4), so sehen Sie eine nicht unbeträchtliche Zunahme des Ausschlages sich einstellen, obwohl die Intensität durch das Blaufilter auf 1 Fünftel geschwächt ist, und sicher kein kürzerwelliges Licht durch Einschalten desselben in die Zelle strahlt. Daß der Ausschlag sich nicht sofort einstellt, liegt im wesentlichen an der endlichen Kapazität der Anordnung. Ich will nun den Effekt nicht wie eben durch ein subtraktives, sondern durch ein additives Verfahren demonstrieren, indem ich zeigen werde, daß bei Verstärkung des roten Lichtes das G.P. zurückgeht. Zu diesem Zwecke benütze ich ein zweiteiliges Filter, von dem die eine Seite ein Blaufilter BG 4 und die andere Seite ein Orangefilter (Schottfilter OG 2) enthält. Wird jetzt zunächst das Orangefilter abgedeckt, so sehen Sie die Einstellung des gleichen G.P. wie früher. Wird aber das orange Licht hinzugelassen, so geht der Elektrometerrausschlag zurück. Bei diesen Versuchen befand sich vor der Blende der Zelle ein Gelbfilter (Schottfilter GG 7).

II. Dieses Grundexperiment zeigt qualitativ den zunächst unerwarteten Effekt, daß das Grenzpotential bei nicht monochromatischem Licht infolge der Beimengung von langwelligem Licht verringert wird. Diesen Grundeffekt haben wir nun gemeinsam mit einer durch einen Doppelmonochromator von Streulicht befreiten Strahlung verfolgt, und haben dabei gefunden, daß die

beschriebene Einwirkung der langwelligen Komponente für jede photoelektrisch wirksame Wellenlänge existiert. Wir überzeugten uns hierbei ferner durch den entscheidenden Grundversuch, der sich anstellen läßt, nämlich der Aufnahme der h/e -Kurve, daß bei streng monochromatischem

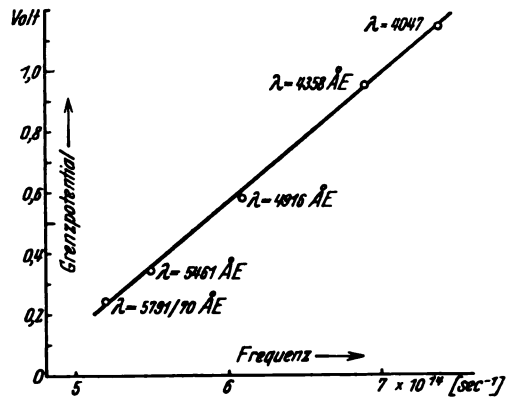


Fig. 1.

Lichte die lineare Abhängigkeit des Grenzpotentials von der Frequenz so vollkommen erfüllt ist, daß die Neigung der h/e -Geraden innerhalb geringer Fehlergrenzen mit den aus sicheren experimentellen Daten bestimmten Werten übereinstimmt (Fig. 1).

Die Methode, die für diese Experimente verwendet wurde, unterscheidet sich wesentlich von der in der bekannten grundlegenden Arbeit Millikans benützten. Es wird rein elektro-

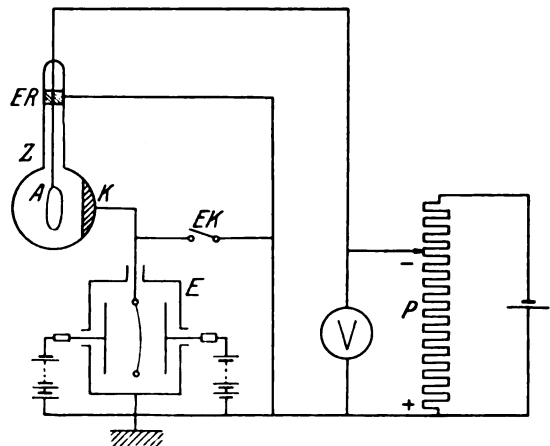


Fig. 2.

metrisch gemessen und das Grenzpotential der bestrahlten Elektrode entweder durch Messung der erfolgten Aufladung mit einem Einfaden-elektrometer oder besser durch Kompensation derselben auf die Spannung Null mit Hilfe eines an die Anode gelegten negativen Gegenpotentials bestimmt, wobei die Größe des Gegenpotentials an einem Präzisionsvoltmeter V entsprechend

umstehendem Schaltschema (Fig. 2) abgelesen wurde. Der große Vorteil, der diese Schaltung vor der direkten Auflademessung auszeichnet, besteht darin, daß die Anbringung eines Erdringes (= E.R.), der das Überkriechen der Anodenspannung auf die bestrahlte Elektrode verhindert, sich ohne Gefährdung der Grenzpotentialmessung anbringen läßt, weil in diesem Fall keine Potentialdifferenz zwischen Kathode und Erdring, die beide auf dem Potential Null gehalten werden, vorhanden ist. Weiter aber überragt diese Methode an Sicherheit der Einstellung und Schnelligkeit der Messung wohl zweifellos die der Extrapolation der Stromspannungskurve auf den Stromwert Null. Die Zelle,

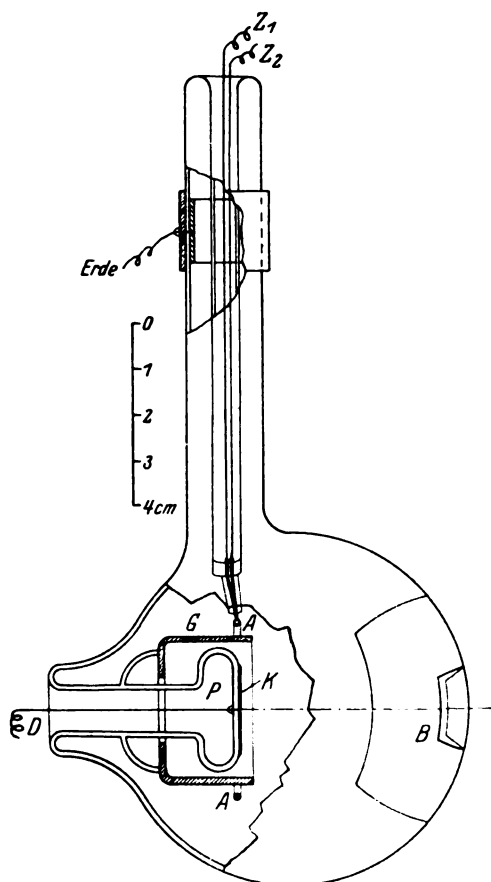


Fig. 3.

die hierbei benützt wurde, ist von der in Fig. 3 gezeichneten Art. Bei der Röhre ist die Kaliumschicht K auf der platinieren Frontfläche des Glaspilzes P niedergeschlagen. Die Zuführung geschieht durch den Draht D . Der Anodendraht mit den Zuführungen Z_1, Z_2 ist in der Mitte ringförmig ausgebildet und ausglühbar. Zwischen Anode und Kathode befindet sich die im Querschnitt sichtbare Glocke G aus schwarzem Glas, die eine Reflexion des eingestrahlt Lichtes

von der Kathode zur Anode hin unmöglich macht. Die Innenfläche des ganzen Rohres ist mit einer ganz dünnen Kaliumschicht belegt. Außen befindet sich ein ausgedehnter Stanniolbelag B , welcher mit einer rechteckigen Aussparung als Blende versehen ist. Blende B und Kaliumschicht sind metallisch verbunden, so daß der Innen- und der Außenbelag und die bestrahlte Elektrode auf gleichem Potential sind und allein die Anode das Kompensationspotential aufnimmt. Die Röhre ist extrem evakuiert.

Auf Grund der Untersuchung sehr verschiedener Formen von Zellen haben wir die letztere als besonders geeignet befunden. Es zeigte sich zwar, daß die beim ersten Auffinden des Effektes sofort geübte Vorsicht, die Anode von Belichtung völlig freizuhalten, zur qualitativen Vorführung des Effektes nicht notwendig ist. Um aber quantitative h/e -Kurven zu erhalten, tut man gut, eine Form der Röhre wie die hier skizzierte zu wählen, wobei aber zur Erzielung einer weitgehenden Präzision gewisse Kunstgriffe notwendig sind, über die der eine von uns in seiner demnächst erscheinenden Dissertation berichten wird. Wie man sieht, ist von $\lambda = 5791 \text{ \AA.E.}$ bis $\lambda = 4047 \text{ \AA.E.}$ bei der verwendeten Kaliumzelle das Einsteinsche Gesetz streng erfüllt.

III. Nachdem hierdurch gezeigt war, daß die verwendete Zelle sich einwandfrei bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht verhielt, haben wir sie zur Sicherstellung des eingangs beschriebenen Effektes verwendet. Im folgenden haben wir nicht mehr mit Farbfiltern, sondern mit streng monochromatischem Licht den Einfluß einer langwelligen Komponente auf das Grenzpotential einer kurzwelligen untersucht.

Das Resultat zeigt das Diagramm 4. Bei diesem ist als kurzwellige Komponente die blaue Quecksilberlinie $\lambda = 4358 \text{ \AA.E.}$ verwendet, und zwar wird diese Wellenlänge in drei verschiedenen Intensitäten zur Einstrahlung gebracht, nämlich 139 erg/sec , $11,4 \text{ erg/sec}$ und $5,8 \text{ erg/sec}$, wobei aber die geringste Intensität noch das absolut gleiche G.P. ergibt wie die stärkste. Wird nun als langwelliges Licht die grüne Quecksilberlinie $\lambda = 5461 \text{ \AA.E.}$ hinzugegemischt, so ergibt sich der Einfluß auf das G.P. des kurzwelligen Lichtes abhängig von der Intensität beider Komponenten. Dies ist ersichtlich aus Diagramm 4. Hier zeigen die Kurven a, b und c den zunehmenden Rückgang des Grenzpotentials mit zunehmender Intensität n_2 des langwelligen Lichtes ($\lambda = 5461 \text{ \AA.E.}$) bei konstanter Intensität n_1 des kurzwelligen. Die Geraden a, b, c lassen sich in eine einzige zusammenfassen, wenn man als Abszisse das Verhältnis n_2/n_1 wählt. In Diagramm 5 sind so sämtliche Beobachtungen aus Diagramm 4 dargestellt.

IV. In dem folgenden Versuch sind wir zur Zumischung verschiedener Frequenzen zu einer das maximale Grenzpotential bestimmenden übergegangen. Bei der im Versuch verwendeten Glasoptik war die kürzeste, noch verwendbare Linie die Wellenlänge $\lambda = 4047 \text{ \AA.E.}$ Das Diagramm 6 zeigt den Einfluß der Zumischung bei konstanter Intensität n_1 der eingestrahnten violetten Linie. In dem Diagramm ist der Rückgang des G.P.

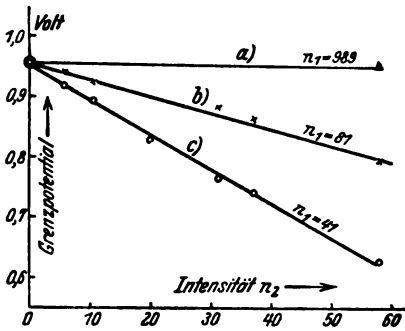


Diagramm 4.

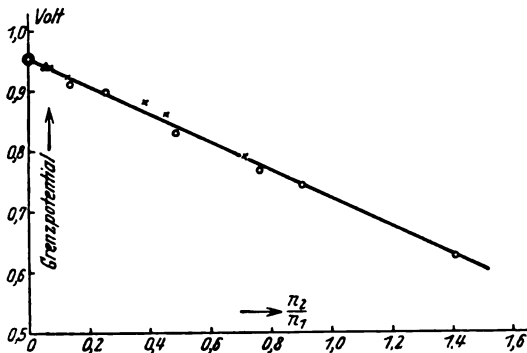


Diagramm 5.

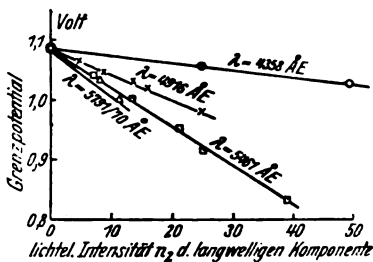


Diagramm 6.

bei Zumischung der Linien $\lambda = 5791, 5770 \text{ \AA.E.}$, $5461 \text{ \AA.E.}$, $4916 \text{ \AA.E.}$ und $4358 \text{ \AA.E.}$ eingetragen. Wie ersichtlich findet linearer Rückgang in Abhängigkeit von der Intensität n_2 der langwelligen Komponente statt. Die Intensitätsmessung erfolgte durch Einschalten einer heliumgefüllten Kaliumzelle, die einerseits in erg/sec geeicht war, andererseits in ihrer relativen Stromempfindlichkeit für verschiedene Frequenzen mit

der Versuchszelle quantitativ verglichen war. Es konnte also durch Messung der Stromintensität mit der gasgefüllten Zelle die Elektronenemission der Versuchszelle für jeden einzelnen Versuch angegeben werden. Dementsprechend ist in folgendem als Intensität stets die Größe der Elektronenemission der Versuchszelle eingetragen.

Steigert man wie in Diagramm 7 die Intensität der blauen Linie 4358, so ergibt sich ein Punkt der Violett-Blau-Kurve, wo die lineare Abnahme aufhört und eine asymptotische Annäherung an das G.P. des langwelligen Lichtes eintritt.

Der lineare Rückgang ergibt sich für die blaue Quecksilberlinie $\lambda = 4358 \text{ \AA.E.}$ als höchste Frequenz bei Zumischung von $5791/5770 \text{ \AA.E.}$, $5461 \text{ \AA.E.}$ und $4916 \text{ \AA.E.}$, wie Diagramm 8 zeigt.

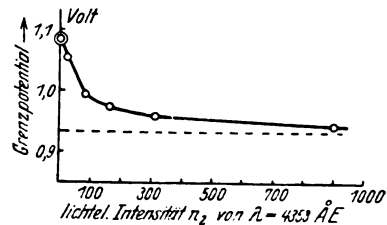


Diagramm 7.

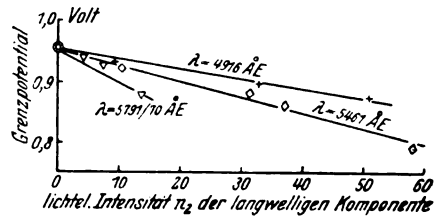


Diagramm 8.

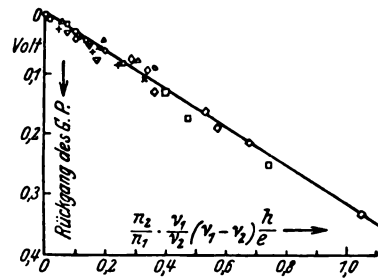


Diagramm 9.

V. Trägt man die Beobachtungen, welche den Rückgang für die jeweilig variierte kürzeste Frequenz in den Diagrammen 4—8 wiedergeben in ein einziges Koordinatensystem (Diagramm 9) ein, bei dem die Ordinate den Rückgang des Grenzpotentials vom maximalen Wert desselben angibt, und die Abszisse die Größe $n_2 \cdot \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{h}{e} \cdot \frac{1}{v_1 - v_2}$ darstellt, so zeigt sich, daß

zum G.P. aufzuladen. Das G.P. nähert sich dann asymptotisch dem G.P. des langwelligen Lichtes, entsprechend dem Diagram 7. — Die Veröffentlichung der Theorie wird demnächst erfolgen.

Leipzig, Januar 1930, Abt. f. Radiophys. d. Phys. Inst.

Eduard Teller (Leipzig), Berechnung der angeregten Zustände des Wasserstoffmoleküls.

Es wurden die angeregten Zustände des Wasserstoffmoleküls H_2^+ , welche bei Auseinanderführung der Kerne in ein Proton und in ein Wasserstoffatom im Grundzustand oder im ersten angeregten Zustand zerfallen, durch direkte Verfahren berechnet. Die Rechnung¹⁾ liefert die

1) Die Rechnung ist die erste Näherung in der Bornschen und Oppenheimerschen Methode (Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927). Das Zweizentrenproblem wurde exakt behandelt.

2) Wegen den Bezeichnungen siehe z. B. Hund, Ergebnisse d. exakten Naturw. **8**, 1930.

3) Diese großen Kernabstände rühren daher, daß das Wasserstoffmolekül nur von einem Elektron zusammengehalten wird. Regt man dieses Elektron an, so wird seine „Bahn“, und damit auch der Kernabstand, stark vergrößert.

4) Ø. Burrau, K. Danske Vid. Selskab. Bd. **7**, Nr. 14, 1927.

W. Wessel (Jena), Über das Einfangen von Elektronen durch freie Heliumkerne und den Effekt von Davis und Barnes¹⁾.

Der im Titel gemeinte Effekt ist die Beobachtung, daß die Rekombinationswahrscheinlichkeit von Elektronen und He^{++} -Kernen zu He^+ -Ionen als Funktion der Relativgeschwindigkeit der beiden Partner steile Maxima aufweist, wenn diese Geschwindigkeit gleich der theoretischen Umlaufgeschwindigkeit in einer Bohrschen Bahn wird. Man kann das so ausdrücken, daß der Wirkungsquerschnitt σ des Atomkerns Maxima bekommt, wenn die Größe $\lambda = 2\pi e^2 Z / h v$ gleich einer ganzen Zahl wird (Z = Kernladungszahl, v = Relativgeschwindigkeit; λ ist die de Brogliesche Wellenlänge im Verhältnis zum Umlange der Grundbahn). Das ist merkwürdig, weil ja die Perihelgeschwindigkeit des Elektrons beim Zusammenstoß theoretisch größer ist, als die beobachtbare Relativgeschwindigkeit, auch und

Energie als Funktion des Kernabstandes. Nur zwei dieser Kurven haben ein Minimum bei nicht zu großen Kernabständen. Sie gehören zu den Zuständen $3d\sigma$ und $2p\pi^2$. Die Dissoziationsenergien sind: 1,35 Volt für $3d\sigma$, 0,27 Volt für $2p\pi$. Die Gleichgewichtsabstände: 4,5 Å. bzw. 4 Å³⁾. Diese Zustände, besonders aber $2p\pi$, dürften wegen den großen Kernabständen schwer realisierbar sein. Zur Frage, ob ein Bandenspektrum möglich ist, sei bemerkt, daß $3d\sigma$ und $2p\pi$ wegen der großen Änderung des Gleichgewichtsabstandes mit dem Grundzustand nicht kombinieren. (Der Gleichgewichtsabstand im Grundzustand $1s\sigma$ beträgt 1,0 Å.⁴⁾) Der Übergang $3d\sigma - 1s\sigma$ ist überdies verboten. Es ist wahrscheinlich, daß das Wasserstoffmolekül kein diskontinuierliches Bandenspektrum aussendet, da sich der Kernabstand bei höherer Anregung weiter vergrößern wird.

gerade dann, wenn der Periheldurchgang im Abstände der betreffenden Bohrschen Bahn erfolgt. In der Tat hat die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit in niedere Bahnen des He^+ -Ions keine Maxima.

Nun haben aber nach der Bohrschen Theorie hochangeregte, sehr exzentrische n_k -Bahnen ($n \gg k$) Perihelgeschwindigkeiten, die die der niederen Bahnen übertreffen können, nämlich $v_p = 2 \cdot 2\pi e^2 Z / h k$ gegenüber $2\pi e^2 Z / h n$ für Kreisbahnen von niederem n . Man kann daher vermuten, daß die zufliegenden Elektronen vorzugsweise in stark exzentrischen Bahnen eingefangen werden. Der komplizierte Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt vereinfacht sich für $n \rightarrow \infty$ (n = Hauptquantenzahl) und bleibt dabei von der Nebenquantenzahl l abhängig ($l = k - 1$), geht aber wie $1/n^3$ (die Summe wie $1/n^2$); dadurch wird die Größenordnung bedenklich, da man mindestens mit $n = 5$ rechnen muß. Er ist

$$\sigma = \frac{\pi}{12} \frac{e^2 h Z}{m^2 c^3} \frac{\lambda^2 (\lambda^2 + 1) \dots (\lambda^2 + l^2)}{n^3 (2l)! (2l+1)!} \frac{e^{-\pi \lambda}}{\sin \pi \lambda}$$

$$\left\{ \frac{4\lambda^2 l(l+1)}{\lambda^2 + l^2} \left| M_{i\lambda+1, l+\frac{1}{2}}^{(4i\lambda)} \right|^2 + \frac{l(l+1) - i\lambda(i\lambda - 1)}{l + i\lambda} M_{i\lambda-1, l+\frac{1}{2}}^{(4i\lambda)} + \frac{l(l+1) + i\lambda(i\lambda - 1)}{l - i\lambda} M_{i\lambda+1, l+\frac{1}{2}}^{(4i\lambda)} \right\}.$$

Die zahlenmäßige Auswertung ist wegen der komplexen Argumente der M -Funktion²⁾ schwierig und konnte noch nicht abgeschlossen werden. (Nb.: Eine beim Vortrag behauptete Unabhängig-

keit von der Hauptquantenzahl wurde erst nach der Korrektur als irrtümlich erkannt, jedoch im Text berichtigt.)

1) B. Davis und J. Barnes, Phys. Rev. **34**, 152, 1929.

2) S. E. T. Whittaker, Modern Analysis 4th Edition, S. 337.

H. Teichmann (Dresden), Über die Messung schwacher Wechselströme mit Hilfe von Tellur-Platin Thermoelementen.

Zur Messung schwacher Wechselströme verwendet man gern Vorrichtungen, die auf thermoelektrischer Grundlage beruhen, da sie eine Eichung mit Gleichstrom gestatten.

Eine Steigerung ihrer Empfindlichkeit kann man auf zwei Wegen zu erreichen versuchen, erstens durch Verwendung einer Metallkombination hoher thermoelektrischer Kraft, zweitens durch Benutzung einer größeren Anzahl von Elementen, die am zweckmäßigsten in die Zweige einer Wheatstoneschen Brücke geschaltet wer-

den, weil man dabei den Vorteil mitnimmt, den Wechselstrom vollständig aus dem Thermokreis eliminieren zu können.

Wir haben beide Methoden verknüpft, und Tellur-Platin-Elemente (Thermokraft: 400 Mikrovolt pro Grad) in Wheatstonescher Brückenschaltung zur Messung schwacher Wechselströme benützt.

Um einen Vergleich mit den bisher konstruierten Meßvorrichtungen zu ermöglichen, ist in der folgenden Tabelle unter k die Wechselstromstärke angegeben, die durch die Apparatur fließen muß, um eine thermoelektrische Kraft von $1 \cdot 10^{-6}$ Volt zu erzeugen.

Tabelle.

Meßvorrichtung nach:	innerer Widerstand in Ohm	k in $\frac{\text{Amp.}}{\text{Mikrovolt}}$	Wattverbrauch pro Mikrovolt Thermospannung
Brandes ¹⁾	4	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Voegel ²⁾	4	14,00	78,4
Austin ³⁾	32	1,64	8,6
Gerlach ⁴⁾	1,1	25,16	69,2
Wertheim-Salomonsohn ⁵⁾ . .	60,1	3,65	80,1
Schering ⁶⁾	100	0,42	1,8
Hartmann & Braun ⁷⁾	100	0,54	2,9
Siemens & Halske ⁸⁾	65	1,12	8,1
Te-Pt Thermobrücke (4 El.) . .	130	1,24	19,7
Te-Pt Thermobrücke (20 El.) . .	1100	0,27	7,9

1) H. Brandes, Physik. Zeitschr. **6**, 503, 1905.

2) W. Voegel, Elektrot. Zeitschr. **27**, 467, 1906.

3) L. W. Austin, Physik. Zeitschr. **12**, 1226, 1911.

4) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **13**, 589, 1912.

5) J. K. A. Wertheim-Salomonsohn, Physik. Zeitschr. **7**, 463, 1906.

6) H. Schering, Zeitschr. f. Instrumentenkde., **32**, 69 u. **101**, 1912.

7) Hartmann & Braun, Grüne Liste 1928, p. 66.

8) Siemens & Halske, Handliste, Ausgabe 1926, p. 57.

Man kann der Tabelle entnehmen, daß die Te-Pt-Thermobrücke, die aus 20 Elementen besteht (in jedem Brückenzweig fünf), die größte Stromempfindlichkeit aufweist.

Eine ausführliche Beschreibung ihrer Her-

stellung und Eigenschaften ist inzwischen in der Zeitschrift für Physik **59**, 615—622, 1930 erschienen.

Physikalisches Institut der Sächsischen Technischen Hochschule Dresden, Februar 1930.

K. Schuster (Breslau), Zur Theorie des Tonraumes.

Die Arbeit erscheint demnächst in den Ann. d. Phys.

E. Lewy (Breslau), Über akustische Siebketten.

In Analogie zu den von K. W. Wagner¹⁾ und Campbell²⁾ untersuchten elektrischen Sieb-

ketten hat G. W. Stewart¹⁾ akustische Filter gebaut. In seiner theoretischen Behandlung finden sich aber gewisse Unklarheiten und die Ergebnisse des theoretischen Ansatzes sind nicht befriedigend, da er sowohl die Seiten- als die Längsstücke durch konzentrierte komplexe Widerstände ersetzen will.

Um die Verhältnisse besser darzustellen, muß man die Darstellung der Längselemente durch konzentrierte Widerstände aufgeben und an ihrer Stelle für die Fortpflanzung in der Rohrleitung die Wellengleichung ansetzen. Als spezielle Lösung sind für jeden Abschnitt eine hingehende und

1) Wagner, Arch. f. E. III, S. 315, 1915 und VIII, S. 61, 1920.

2) Campbell, Phil. Mag. Ser. **6**, Bd. **5**, S. 313, 1903.

1) Stewart, Phys. Rev. **20**, 528, 1922 und **28**, 1038, 1926.

eine reflektierte rückgehende Welle anzusetzen, damit die Übergangsbedingungen an den Abzweigstellen befriedigt werden können, die gegeben sind 1. durch das Kirchhoffsche Gesetz und 2. durch die Eindeutigkeit des Druckes an diesen Punkten. Als die den physikalischen Verhältnissen angemessenste Lösung des so erhaltenen Systems von Differenzgleichungen betrachtet man eine solche, die zwar in jedem einzelnen Abschnitt aus einem hingehenden und einem reflektierten Teil besteht, im Ganzen aber eine durch unendlich viele Glieder fortschreitende Welle darstellt. Man erhält diese durch die Forderung, daß alle Größen beim Übergang von einem Abschnitt zum nächsten einen gemeinsamen Faktor $e^{i\gamma}$ annehmen sollen, für den sich die Gleichung:

$$\cos \gamma = \frac{Z_0}{2Z_2} \sin 2\pi \frac{l}{\lambda} + \cos 2\pi \frac{l}{\lambda}$$

ergibt. [Z_0 u. Z_2 = Schallhärte und Seitenwiderstand; l = Abschnittslänge; λ = Wellenlänge in Luft.] Da von Verlustdämpfung abgesehen werden soll, folgt, daß $e^{i\gamma}$ für $\cos \gamma > 1$ eine reine Dämpfung, herrührend von Energiereflexion, für $\cos \gamma < 1$ eine reine Phasenverschiebung bedeutet. Man findet auf diese Weise unendlich viele Grenzfrequenzen, d. h. eine Einteilung des gesamten Frequenzbereiches in unendlich viele Durchlässigkeits- und Sperrgebiete. Dieses Ergebnis wurde experimentell bestätigt, wobei sich bei geeignet gewählten Abmessungen im Bereich von 0—3000 Hertz 3 Sperrgebiete deutlich nachweisen ließen.

Eine allgemeiner gehaltene Arbeit von Mason¹⁾ fanden wir erst nach Abschluß dieser Arbeit; sie ist rein theoretisch und scheint weniger durchsichtig als der hier verwendete Ansatz mit dem Faktor $e^{i\gamma}$.

1) Mason, Bell Syst. Techn. Journ. VI, S. 258, 1927.

Cl. Schaefer (Breslau), Vorführung einiger Demonstrationsversuche.

Es wurden folgende Versuche gezeigt:

1. Drehung der Polarisationssebene in Zuckerlösungen (nach Umow);
2. Schwingungsformen einer Saite (nach Mikola);
3. Messung der Lichtgeschwindigkeit nach Foucault unter Benutzung des Pohlschen Kunstgriffes;
4. Magnetischer Umwandlungspunkt des Eisens, Auftreten einer Wärmetönung daselbst;

5. Interferenzkurven gleicher Neigung an einer planparallelen Kalkspatplatte (nach Schaefer und Fricke).

Ludwig Bergmann (Breslau), Demonstrationsversuche mit kurzen elektrischen Wellen.

Es wurde ein kleiner Röhrensender vorgeführt, der unter Benutzung einer handelsüblichen Senderöhre (Telefunken RS 55) noch eine kleinste Wellenlänge von 240 cm zu erzeugen gestattet. Der Sender¹⁾ arbeitet in der normalen Dreipunktschaltung, wobei besonderer Wert auf eine gute Abdrosselung sämtlicher Zuleitungen zur Röhre und zum Schwingungskreis gegen abfließende Hochfrequenzströme gelegt wurde. Aus diesem Grunde wurden die Zuleitungen zur Anode und zum Gitter der Röhre genau in einem Spannungsknoten des Schwingungskreises angelegt. Versuche ergaben ferner, daß die vom Sender gelieferte Schwingungsenergie in starkem Maße von der Güte der Abdrosselung der Heizzuleitungen zur Kathode abhängt. Die bisher zur Abdrosselung allgemein benutzten Drosselspulen wurden deshalb durch einen besonderen Sperrkreis ersetzt, der in eine der Heizzuleitungen eingeschaltet und auf die Welle des Senders abgestimmt wurde²⁾. Die Schwingungsintensität des Senders steigt dann auf ein Maximum und betrug bei der Wellenlänge von 240 cm etwa 4 Watt, bei der Wellenlänge 320 cm etwa 5,5 Watt.

Mit dieser recht großen Schwingungsenergie lassen sich fast alle Versuche über elektrische Schwingungen und elektrische Wellen in einer besonders schönen und effektvollen Weise zeigen, da man bei den mit dem Sender erregten Anordnungen zum Nachweis der Ströme kleine Glühlampen und zum Nachweis der Spannungen gewöhnliche Glimmlampen benutzen kann. Es wurden unter anderem vorgeführt: Versuche über stehende Wellen an Lecherschen Drähten in Luft und in Wasser, die Erscheinung des Skineffektes, die Abhängigkeit der Selbstinduktion vom Drahtdurchmesser, die Abhängigkeit des Wechselstromwiderstandes von der Permeabilität, die Erregung von Antennen und der Nachweis der sich dabei ausbildenden Spannungs- und Stromverteilung³⁾.

1) Beschrieben in der Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. 41, 209, 1928.

2) Eine Mitteilung hierüber erscheint demnächst in der Zeitschr. f. Hochfrequenztechnik.

3) Die Beschreibung der Versuche erscheint demnächst in der Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr.

H. Pose (Halle), Messungen von Atomtrümmern aus Aluminium, Beryllium, Eisen und Kohlenstoff nach der Rückwärtsmethode¹⁾.

Nachdem sich die Brauchbarkeit des Duanten-elektrometers für die Untersuchung von Atomtrümmern bei einer Reihe von Messungen an Atomtrümmern aus *Al* nach vorwärts ergeben hatte²⁾, wurde nunmehr daran gegangen, die Zertrümmerbarkeit von *Be*, *Fe* und *C* zu untersuchen. Es wurde die Rückwärtsmethode verwandt, da man dann bei Sekundärabsorptionen arbeiten kann, die innerhalb der Reichweite der primären α -Strahlung und der von Wasserstoffverunreinigungen der Absorptionsfolien herrührenden natürlichen *H*-Teilchen liegen, und somit Atomtrümmer von geringerer Energie zu erfassen in der Lage ist, als es die Vorwärtsmessungen ermöglichen.

Als α -Strahler diente ein Poloniumpräparat, das mit einer Glimmerfolie verschlossen war, so daß die Reichweite der α -Strahlung, die auf die Versuchssubstanz gelangte, im Mittel 3 cm betrug. Der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahlung betrug 135° , die Sekundärabsorption 43,3 mm (Luft 0° , 760 mm). Es ergaben sich bei den untersuchten Elementen sehr geringe Ausbeuten. Für *Al* wurde gefunden $6 \cdot 10^{-8} \frac{H\text{-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$, für *Be* $2,4 \cdot 10^{-8} \frac{H\text{-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$ und für *Fe* $2 \cdot 10^{-8} \frac{H\text{-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$. Bei *C* konnten keine Atomtrümmer gefunden werden, so daß deren Ausbeute als kleiner $1 \cdot 10^{-8} \frac{H\text{-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$ anzusetzen ist.

Diese niedrigen Werte, die wesentlich tiefer liegen als die von den Wiener Forschern, von Bothe und Fränz und von Rutherford und Chadwick gefundenen, sind um so erstaunlicher, als nach der Vorwärtsmethode beim *Al* verhältnismäßig hohe Ausbeuten gefunden wurden, die eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen von E. Schmidt³⁾ zeigten.

Auf Grund dieser Ergebnisse sollen die Versuche in der Richtung fortgesetzt werden, daß Messungen bei verschiedenen Winkeln zwischen Primär- und Sekundärstrahlung angestellt werden.

1) Ausführliche Veröffentlichung in der Zeitschr. f. Phys. **60**, 156, 1930.

2) G. Hoffmann und H. Pose, Zeitschr. f. Phys. **56**, 405, 1929 und H. Pose, Physik. Zeitschr. **30**, 780, 1929.

3) E. A. W. Schmidt, Zeitschr. f. Phys. **42**, 721, 1927 und H. Pose, Die Naturwissenschaften **17**, 624, 1929.

B. Claus (Halle), Leuchterscheinungen am Karborunddetektor.

Untersucht man Karborundkristalle bei höheren Spannungen, so findet man, daß an ihnen zwei verschieden geartete Leuchterscheinungen auftreten.

Die eine der beiden Leuchterscheinungen tritt besonders ausgeprägt an der negativen Stromzuführung auf. Sie erscheint bei einer Spannung von etwa 4 Volt und ist gekennzeichnet durch ihre flächenhafte Ausbreitung an der Oberfläche des Kristalls. Ihr Spektrum endet im sichtbaren Teil.

Anders geartet ist die zweite Erscheinung. Sie tritt bei einer Spannung von über 12 Volt auf und besteht aus einer Anzahl blau leuchtender Punkte, die sich auf einen Abstand von mehreren Millimetern um die positive Stromzuführung verteilen. Ihr Spektrum reicht ins ultraviolette Gebiet.

Bei dem jeweiligen Auftreten der Leuchterscheinungen tritt ein starkes Anwachsen des durch den Kristall fließenden Stromes ein. Sondenmessungen mit dem Quadrantenelektrometer ergaben, daß mittels hoher elektrischer Felder positive und negative Ionen aus den blauen Leuchtpunkten zum Austritt gebracht werden konnten. Die Größenordnung der austretenden positiven Ionen lag eine Zehnerpotenz höher als die der negativen.

Zur Erklärung des Gleichrichtereffektes wird angenommen, daß der inhomogene Kristall von einer Anzahl Bahnen höherer Leitfähigkeit durchzogen ist. Widerstandsmessungen mittels Spitzen bestätigten diese Annahme. Fernerhin wird angenommen, daß die flächenhafte, vorzugsweise an der negativen Stromzuführung auftretende Leuchterscheinung eine Schicht hoher Leitfähigkeit darstellt. Potentialabfalluntersuchungen ergaben auch die Berechtigung dieser Annahme.

Ist die Detektorspitze negativ, so befindet sich an ihr die flächenhafte Leuchterscheinung, also die Schicht hoher Leitfähigkeit. In diese Schicht hoher Leitfähigkeit münden eine Anzahl der von der positiven Einschmelzstelle kommenden Leitschächte, die somit parallel geschaltete Leiter darstellen. Ist die Spitze positiv, so fehlt an ihr die Schicht hoher Leitfähigkeit und nur wenige Leitbahnen gelangen zu ihrer Berührungsstelle mit dem Kristall.

Ähnliche Leuchterscheinungen wurden auch bereits von Lossew-Moskau beobachtet.

Halle, Physikalisches Institut.

A. Eucken (Breslau), Zur Kenntnis des Nernstschen Wärmesatzes.

Der Inhalt des Vortrags deckt sich in den wesentlichen Gesichtspunkten und Hauptergebnissen mit den auf der Prager Physikertagung 1929 vorgetragenen Ausführungen¹⁾.

Im Einzelnen wurden an dem dort vorgebrachten Zahlenmaterial noch einige Änderungen

und Ergänzungen angebracht, durch welche aber die damals gezogenen allgemeineren Schlußfolgerungen nicht beeinträchtigt werden.

Eine Gegenüberstellung der gegenwärtig wahrscheinlichsten Werte für die Dampfdruckkonstanten j_p und die chemischen Konstanten j_k , geordnet nach der Größe der Differenz $j_k - j_p$, bietet die nachfolgende Tabelle.

Dampfdruckkonstanten (j_p) und chemische Konstanten (j_k).

Substanz	j_p	j_k	$\Delta j = j_k - j_p$
H_2 { bei hoher Temperatur	$-3,68 \pm 0,03$	$-3,36$	$+0,32 \pm 0,03$
CO. { bei tiefer Temperatur	$-1,09 \pm 0,03$	$-0,77$	$+0,32 \pm 0,03$
NO { beim Siedepunkt	$-0,07 \pm 0,05$	$+0,16$	$+0,23 \pm 0,05$
NO { bei hoher Temperatur	$+0,55 \pm 0,03^3)$	$+0,76$	$+0,21 \pm 0,03$
H_2O	$-1,935 \pm 0,025$	$+0,85$	$+0,095 \pm 0,025$
CH_4	$-1,97 \pm 0,05$	$-1,84^4)$	$+0,04 \pm 0,04$
N_2	$-0,16 \pm 0,03$	$-1,93^5)$	$+0,02 \pm 0,03$
O_2	$+0,55 \pm 0,02$	$-0,18$	$-0,02 \pm 0,03$
HCl	$-0,40 \pm 0,03$	$+0,53$	$-0,02 \pm 0,02$
HBr	$+0,24 \pm 0,04$	$-0,42$	$-0,02 \pm 0,03$
HJ	$+0,65 \pm 0,05$	$+0,20$	$-0,04 \pm 0,04$
CO_2	$+0,90 \pm 0,04$	$+0,61$	$-0,04 \pm 0,05$
N_2O	$+0,85 \pm 0,05^6)$	$+0,78$	$-0,12 \pm 0,06$
NH_3	$-1,50 \pm 0,04$	$+0,70$	$-0,15 \pm 0,06$
J_2	$+3,08 \pm 0,05$	$-1,65$	$-0,15 \pm 0,06$
Br_2	$+2,59 \pm 0,10$	$+2,99$	$-0,09 \pm 0,06$
Cl_2	$+1,66 \pm 0,08$	$+2,49^7)$	$-0,10 \pm 0,10$
		$+1,40$	$-0,26 \pm 0,08$

1) Physik. Zeitschr. 30, 818, 1929.

2) Mittelwert aus dem l. c. S. 823 angegebenen Wert (0,52) und dem kürzlich von Johnston und Giauque (Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 3194, 1929) veröffentlichten Ergebnis (0,58).

3) Der früher angegebene kleinere Wert der chemischen Konstanten rührt daher, daß damals für das Quantengewicht $g = 2$ gesetzt, also angenommen war, daß sich in dem Temperaturintervall der Dampfdruckkurve sämtliche Molekeln in dem energieärmsten Zustand der beiden dem Grundzustand entsprechenden P -Terme befänden. Infolge der relativ geringen Aufspaltung dieses Dubletts ist letzteres indessen nicht mehr zulässig. Während oberhalb etwa 500° beide Terme als gleich stark angeregt anzusehen sind, also $g = 4$, $j_k = +0,85$ zu setzen ist, befindet man sich bei den Temperaturen der Dampfdruckkurve in einem Zwischengebiet, in welchem die beiden Terme verschieden stark angeregt sind. Die Berechnung der chemischen Konstanten erfolgt hier am einfachsten, indem man

$$j_k = \log_{10} \left[\left(\frac{2\pi}{N_L} \right)^{3/2} \frac{k^3}{h^3} \right] + \frac{3}{2} \log_{10} M + \log_{10} \frac{8\pi^2 \cdot J \cdot k}{h^2} + \log_{10} g + \frac{1}{4,573} \int_0^T \frac{c_u}{T} dT$$

setzt, wobei $g = 2$ zu setzen ist und c_u denjenigen Anteil der Molwärme des Gases darstellt, der von der mit der Temperatur zunehmenden Anregung des energiereicheren Doppeltermes herrührt und der mittels einer von Schottky (Physik. Zeitschr. 23, 448, 1922) angegebenen Formel leicht zu berechnen ist, wenn die Energiedifferenz bzw. die Differenz der Wellenzahlen der beiden Terme (bei NO : 124 cm^{-1}) bekannt ist.

Die Tabelle IV für die Konstante I_K einiger heterogener Reaktionen ist noch durch folgende Beispiele zu vermehren:

Daß beim NO tatsächlich ein Anteil c_u der Molwärme vorhanden ist, der sich in der angegebenen Weise berechnen läßt, geht aus folgender Gegenüberstellung einiger experimenteller Ergebnisse für c_p bei tiefen Temperaturen mit den theoretisch zu erwartenden Werten $c_p = 6,95 + c_u$ hervor:

T	c_p ber.	c_p beob.	Autor
193,2	7,29	7,28	W. Heuse, Ann. d. Phys. (4), 59, 86, 1919. Partington u. Shilling, Phil. Mag. (6), 45, 416, 1923.
218,2	7,23	7,22	
228,2	7,21	7,14	
288	7,13	7,23	
285		7,00	7,12

4) Unter Verwendung der von Mecke (Physik. Zeitschr. 30, 907, 1929) angegebenen Trägheitsmomente.

5) Unter Verwendung des von Dickinson, Dillon und Rasetti (Physic. Rev. 34, 582, 1929) aus dem Ramaneffekt erhaltenen Trägheitsmoments.

6) Nach K. Hiller, Dissertation Breslau 1930.

7) Unter Berücksichtigung des bereits in der Physik. Zeitschr. 30, 820 (1929) erwähnten Isotopieeffekts. Bei Verwendung der neuen j_k -Werte wird die Übereinstimmung zwischen dem berechneten und beobachteten I_K -Wert (Tabelle II) beim Deaconprozeß erheblich verbessert, dagegen bei der Dissoziation des Cl_2 und Br_2 etwas verschlechtert.

Reaktion	$\sum j_k$	I_K empir. von bis	Bemerkungen
$Zn + CO_2 = ZnO + CO$	+ 0,62	+ 0,65	} Neuberechnet
$NH_3 + HCl = NH_4Cl_{fest}$	- 2,07	- 1,93	
$CaO + CO_2 = CaCO_3$	+ 0,78	+ 1,15	} Nach Schottky, Ulich u. Wagner, Thermodynamik, Berlin 1929. S. 561.

Während bei den beiden ersten Reaktionen die Übereinstimmung zwischen $\sum j_k$ und I_K als befriedigend zu bezeichnen ist, begegnet man bei der Dissoziation des Calciumkarbonats einer ähnlichen Abweichung wie bei der Dissoziation der Metallhalogenide. Es ist anzunehmen, daß dieselben von dem Kerndrall des C-Atoms bzw. der Halogenatome herrühren, indem die entsprechenden Energieterme in den kondensierten Molekeln CO_2 , Cl_2 usw. nur unvollkommen, dagegen in den Kristallgittern $CaCO_3$, $MeCl$ usw. stark aufgespalten sind¹⁾.

Nachträglicher Zusatz: Meine beim N_2 und CH_4 aus der Gleichheit von j_p und j_k gezogene Schlußfolgerung (l. c. S. 825), daß die Molekeln des N_2 und CH_4 sich im festen Zustand bei tiefen Temperaturen sämtlich in die energieärmste (Para-)Form verwandeln, wurde kürzlich durch unmittelbare Versuche von E. Justi (Natur-

1) Vgl. hierzu H. Ludloff, Naturwissenschaften 18, 182, 1930.

wissenschaften 18, 227, 1930) bestätigt, und zwar ergab sich, daß sich die Umwandlung bereits während des Erstarrungsvorgangs vollzieht, während ich angenommen hatte, daß dies erst bei tieferer Temperatur, wahrscheinlich während der Umwandlung bei 35° bzw. 20° abs. geschähe. Aus dem Befund Justis ergibt sich, worauf mich Dr. Clusius hinwies, daß die Erstarrungswärme des (gewöhnlichen) N_2 und CH_4 merklich (um 3–4 cal) größer sein muß, als die Schmelzwärme. Es ist beabsichtigt, diese Konsequenz experimentell nachzuprüfen. Bei der Gelegenheit soll auch untersucht werden, ob die spezifischen Wärmen des gewöhnlichen N_2 und CH_4 immer gegenüber der Paraform im flüssigen Zustande Unterschiede aufweisen; für eine derartige Möglichkeit sprechen die auffallend großen Streuungen, welche die bisher vorliegenden Messungsergebnisse gerade bei flüssigem N_2 und CH_4 zeigen (vgl. Cl. Clusius, Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B 3, 41, 1929).

H. Ludloff (Breslau), Über die Entropie fester Körper bei sehr tiefen Temperaturen. (Vgl. Naturwiss., Februar 1930.)

Die Berechnung des Gleichgewichts zwischen Dampf und Kondensat führt auf die Frage nach der Entropie S_u fester Körper bei der tiefsten Meßtemperatur T_u . In der Quantenmechanik und der neueren Statistik sind sämtliche physikalischen Voraussetzungen vorhanden, um diese Frage allgemein zu beantworten.

Besonders übersichtliche Verhältnisse liegen vor bei den Kondensaten zweiatomiger Moleküle mit gleichen Atomen: Die Gitter dieser Kondensate bestehen bekanntlich aus Ortho- und Paragitter, das Mischungsverhältnis der Moleküle ist dasselbe wie im Gas; wie sich beweisen läßt, rotieren auch im Gitter die Orthomoleküle mindestens mit $j = 1$. Bei hinreichend tiefer Temperatur läßt sich unter Anwendung der neuen Statistik auf das feste Ortho-Para-Gemisch die Entropie ansetzen in der Form:

$$S_u = R \left(\sum c^i (\log g^i - \log c^i) \right) \quad (i = 1, 2);$$

hier sind g^i die Gewichte, c^i die Konzentrationen der Para- und Orthomoleküle. In den Gewichten sind die Freiheitsgrade der Rotation, Elektronen-

bewegung und des Kerndralls zu berücksichtigen, also $g = g_R \cdot g_d$, da g_E immer gleich 1 ist; ferner ist $c = \frac{g_d}{z^2}$, wenn z die Zahl der Kerndralleinrichtungen bedeutet. Bei der Aufstellung der Gewichte ist zu beachten, daß sowohl der Rotations- als auch der Kerndrall-Freiheitsgrad mehr oder minder stark entartet sein können.

Das empirische Material (s. Eucken, Physik. Zeitschr. 30, 818, 1929) läßt drei verschiedene Fälle von S_u hervortreten, nämlich $S_u \approx R \cdot \ln z^2$. (Diese Einteilung entspricht der Einteilung $i_k - j_p \geq 0$ bei Eucken; dies ergibt sich aus der Definition von j_k und j_p unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die bei Eucken angegebenen Größen j_k um $\ln z^2$ vermehrt werden müssen, um ihre definitionsgemäße Bedeutung zu bekommen.)

Diese drei Fälle von S_u lassen sich ableiten als drei Fälle von verschieden starker Wechselwirkung der Moleküle im Gitter.

Im ersten Fall sind die Gitterkräfte so klein, daß sowohl die Richtungsentartung der Orthorotatoren wie die Entartung der Kerndrallbewegung praktisch bestehen bleibt. Exemplifizieren wir diesen Fall an H_2 , so ergibt sich

mit $c^1 = \frac{1}{4}$, $c^2 = \frac{3}{4}$, $g^1 = 1$, $g^2 = 3 \cdot 3$:

$S_u = R \left\{ \frac{3}{4} \log 3 + \log 4 \right\}$, in Übereinstimmung mit dem von Eucken angegebenen Wert¹⁾.

Im zweiten Fall sei durch die Gitterkräfte die dreifache Richtungsentartung der Orthorotatoren so weit aufgehoben, daß nur der unterste der drei richtungsentarteten Terme in der Entropie S_u mitzuzählen ist. Wegen $g_R = 1$ ist dann $g = g_d^2$). In dem Entropieausdruck hebt sich g_d heraus, und es bleibt $S_u = R \cdot \ln z^2$. Ein Beispiel hierfür ist N_2 .

Im dritten Fall seien die Wechselwirkungskräfte so stark, daß infolge des Austauscheffektes zwischen den Molekülen nur noch dem Gitter als Ganzem ein Zustand und eine Eigenfunktion zugeschrieben werden kann. Die Gesamteigenfunktion des Gitters setzt sich zusammen aus der Eigenfunktion der Elektronenbewegung und der Eigenfunktion der Kerndralle. Wegen des Pauli-Prinzips gehört jede Kerndrallanordnung des Gitters zu einem Elektronenterm mit gegebenem Kernsymmetriecharakter. Diese Elektronenzustände können wegen der quantenmechanischen Austauschkräfte unter Umständen stark energetisch aufspalten (s. Heisenbergs Theorie des Ferromagnetismus).

1) Nach den neuesten Messungen von Simon ist H_2 zwischen Fall 1 und 2 einzuordnen.

2) Es ist also an sich denkbar, daß in einem solchen Falle durch die Gitterkräfte die Rotations-Terme im festen Kondensat soweit energetisch aufgespalten werden, daß sie erst bei sehr viel höheren Temperaturen voll entwickelt sind wie im Gas und demnach bei T_u eine Tendenz zur Änderung des Ortho-Para-Verhältnisses eintreten kann. — Bei N_2 speziell scheint die Aufspaltung nicht so groß zu sein.

Auf diese Weise liegen auch sämtliche möglichen Kerndrallanordnungen über ein großes Energieintervall verstreut. Das bedeutet, daß bei tiefen Temperaturen, wie $T = T_u$, die Kerndrallfreiheiten des festen Körpers noch nicht voll entwickelt sind. Also ist $S_u < R \cdot \ln z^2$. Ein Beispiel hierfür ist Cl_2 .

Könnten die Messungen bis zu so tiefen Temperaturen ausgedehnt werden, daß bei T_u nur der unterste Elektronenterm mit der untersten Kerndrallanordnung realisiert ist, so bleibt noch der Wert der Mischentropie $S_u = -R \{c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2\}$ bestehen, solange die Orthomoleküle gegen die Paramoleküle resistent sind. Bei Wasserstoff z. B. würde sich in diesem Fall $S_u \sim R \cdot \ln 1,75$ ergeben.

Besonderes Interesse dürfte ferner die Tatsache haben, daß der tiefste Energiezustand des festen Körpers in voller Strenge eine Entartung aufweisen kann. In den elektrischen Feldern von der Symmetrie regulärer Kristalle bleibt die Richtungsentartung des Elektronenimpulses der Atome in Strenge bestehen, wie in anderem Zusammenhang von H. Bethe gezeigt ist. Ein der Wirklichkeit voll entsprechendes Kristallmodell muß jedoch außerdem noch den Elektronenaustausch verschiedener Atome berücksichtigen. Hierdurch tritt eine teilweise Aufhebung der Richtungsentartung ein; gewisse Entartungen bleiben aber auch dann noch zurück. Ob unter den so entarteten Termen sich auch der tiefste befindet, kann nicht generell beantwortet werden, sondern hängt von den energetischen Verhältnissen des Kristalls im einzelnen ab.

Seminar für theoretische Physik der Universität, Januar 1930.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die elektrischen Momente aromatischer Diamine.

Von John Warren Williams und
John M. Fogelberg.

Die Zusammenhänge zwischen der Größe des elektrischen Dipolmomentes und der molekularen Struktur sind in den letzten Jahren vielfach diskutiert worden, und in manchen Fällen war es möglich, einfacheren Molekeln aus elektrischen Momentmessungen bestimmte Strukturen zuzuschreiben, auch Spektroskopiker waren in der Lage, Modelle für Molekeln mit wenigen Atomen anzugeben. Die beiden Forschungstypen

haben z. B. zu einfachen Modellen für das Methan-, Wasser- und Ammoniak-Molekül geführt, so daß die Richtungen, in welche für gewöhnlich die zwei, drei oder vier Valenzen des Sauerstoff-, bzw. Stickstoff- und Kohlenstoff-Atoms weisen, mit ziemlicher Sicherheit bekannt sind. Ferner zeigen Dipolmomentwerte für symmetrisch tri-substituierte Benzolderivate und die neuesten Röntgenuntersuchungen, daß jedes Benzolmodell die 6 Kohlenstoffatome in einer Ebene liegend annehmen muß.

Im Falle der Substitution von zwei gleichen Gruppen in den Benzolkern konnte gezeigt werden, daß das resultierende Moment von ihrer

Tabelle I.

M. B. C_6H_4	d_4^{25}	ϵ	$P_{1,2}$	P_2
<i>o</i> -Phenylendiamin				
1,0000	0,87354	2,276	26,662	79
0,99835	0,87402	2,282	26,746	78
0,99504	0,87487	2,2935	26,921	79
0,99182	0,87588	2,305	27,998	80
0,98696	0,87717	2,322	27,350	79
$P_2'' = 35$		$P_2' = 44$		$\mu = 1,45 \times 10^{-18}$
<i>m</i> -Phenylendiamin				
1,0000	0,87354	2,276	26,662	103
0,99835	0,87406	2,2845	26,788	103
0,99504	0,87501	2,3015	27,033	103
0,99182	0,87602	2,318	27,281	102
$P_2'' = 35$		$P_2' = 68$		$\mu = 1,8 \times 10^{-18}$
<i>p</i> -Phenylendiamin				
1,0000	0,87354	2,276	26,662	87
0,99835	0,87407	2,283	26,766	89
0,99672	0,97459	2,289	26,854	87
$P_2'' = 35$		$P_2' = 52$		$\mu = 1,5 \times 10^{-18}$ (ungefährer Wert)

geometrischen Anordnung abhängt. Im Falle parasubstituierter Verbindungen nahm man erst an, daß die zwei Gruppen in entgegengesetzten Richtungen wirken, und daß daher die Wirkung der einen durch die der anderen aufgehoben werden würde. Als man aber fand, daß Hydrochinon-Diäthyläther ein Moment besitzt¹⁾, erkannte man, daß die für die verschiedenen Gruppen charakteristischen Vektoren nicht immer in der Ebene des Benzolringes liegen müssen. In diesem besonderen Falle wurde als Erklärung angeführt, daß das Moment des oben genannten Derivates des Hydrochinons auf den Valenzwinkel am Sauerstoffatome zurückzuführen sei. Man würde auch erwarten, daß das Hydrochinon-Molekül selbst polar ist, wieder weil die Valenzen der Sauerstoff-Atome unter einem Winkel wesentlich kleiner als 180° gegeneinander gerichtet sind. Auch scheint es, daß in solchen Fällen eine gegenseitige Beeinflussung der Gruppen das resultierende Dipolmoment in merklichem Maße beeinflussen kann.

Nach diesen Resultaten und nach dem, was wir über die Struktur des Ammoniak-Moleküls wissen, würde man erwarten, daß das para-Phenylendiamin polar sein würde, d. h. ein endliches elektrisches Moment besitzen würde. In einer früheren Arbeit²⁾ teilte der eine von uns

mit, daß bei einer einzigen Messung an einer einzigen sehr verdünnten Lösung dieser Substanz in Benzol ein Dipolmoment gefunden wurde, welches kleiner als $\mu = 0,3 \times 10^{-18}$ e. s. E. ist. Dieses Resultat ist kürzlich von Estermann¹⁾ und von Weißberger und Sängewald²⁾ angezweifelt worden, daher haben wir den Wert des elektrischen Momentes neu zu bestimmen versucht. Da die Substanz in dem nichtpolaren Lösungsmittel, Benzol, nur wenig mehr als 0,2 Proz. bei 25° C löslich ist, ist es klar, daß die Dielektrizitätskonstante und Dichte nur von ein oder zwei Lösungen gemessen werden konnte. Die Differenzen dieser Größen sind so klein, daß der jetzt benutzte Apparat gerade empfindlich genug ist, um sie zu messen. Da die Größe dieser Differenzen mit großer Genauigkeit bestimmt werden muß, ist es leicht möglich, daß das Dipolmoment irgendeines Moleküls, das unter solchen Umständen gemessen wird, einen erheblichen Fehler aufweist; dessenungeachtet haben wir eine Neubestimmung vorgenommen. Die Werte sind in Tabelle I angegeben:

Die Dielektrizitätskonstante des reinen Benzols bei 25° C wird besser zu 2,276 angenommen, als zu 2,282, wie es in den früheren Messungen geschah. Die Dichte des Benzols, d_4^{25} , wurde zu 0,87354 bestimmt. Die von uns angewandte Methode zur Bestimmung des Dipolmomentes

1) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 271, 1928.

2) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 683, 1928; J. W. Williams und A. Weißberger, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2332, 1928.

1) I. Estermann, Leipziger Vorträge, 1929, S. 34, Verlag S. Hirzel.

2) A. Weißberger und R. Sängewald, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 237, 1929.

ist schon verschiedentlich beschrieben worden, weshalb wir hier nicht näher darauf eingehen wollen.

Die in der Tabelle benutzten Buchstaben bedeuten:

- $M.B.C.H.$ = Molenbruch des Benzols in der Lösung
 d_4^{25} = Dichte der Lösung bei 25° C
 ϵ = Dielektrizitätskonstante der Lösung bei 26° C und 10⁶ Hertz
 $P_{1,2}$ = Molekularpolarisation der Lösung
 P_2 = Molekularpolarisation des gelösten Moleküls.

Ferner gilt:

$$P'_2 = P_2 - P''_2$$

wo

- P'_2 = Orientierungsanteil der Molekularpolarisation
 P''_2 = Deformierungsanteil der Molekularpolarisation.

Die Atompolarisation ist bei diesen Rechnungen vernachlässigt worden.

Es muß jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, daß sogar dieser Wert für *p*-Phenylendiamin nicht als ganz sicher angesehen werden kann, da die Messungen der Dielektrizitätskonstante und Dichte der benzolischen Lösung wegen der geringen Löslichkeit des *p*-Phenylendiamins nur bei einer sehr großen Verdünnung vorgenommen werden konnten. Wir dachten, es wäre besser, die Dipolmomente des ortho- und meta-Phenylendiamins zu bestimmen, die sonderbarerweise in Benzol recht gut löslich sind, um festzustellen, ob es nicht möglich sei, aus dem, was wir über die Dipolmomente in ortho-, meta- und para-Substitutionen schon wissen, den ungefähren Wert des elektrischen Momentes des *p*-Phenylendiamins zu berechnen. Die Daten für diese Substanzen sind ebenfalls in Tabelle I angegeben.

Bevor diese Messungen gemacht wurden, hatte man sicher erwartet, daß die ortho-Verbindung das größte und die para-Verbindung das kleinste Moment haben würde, während das der meta-Verbindung zwischen diesen beiden erwartet wurde. Dies war die Regel bei Substitutionsprodukten des Benzols, bei denen zwei gleiche Gruppen in verschiedenen Stellungen substituiert waren. Da aber die experimentellen Resultate ergaben, daß das Dipolmoment der meta-Verbindung bedeutend größer ist als jedes der beiden anderen Phenylendiamine, kann man wenig oder nichts für die Größe des elektrischen Momentes des *p*-Phenylendiamins voraussagen.

Diese Tatsache, daß das Dipolmoment des *p*-Phenylendiamin-Moleküls zur Zeit nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann, stellt die Schlüsse, die der eine von uns in bezug auf die Struktur des Benzidin-Moleküls angegeben hat, in Frage. Es scheint, daß die Orientierungspolarisation des *p*-Phenylendiamins gleich groß (oder sogar größer) ist, als die entsprechende Größe für ein Benzidin-Molekül, so daß die ursprüngliche Schlußfolgerung: „daß die Messungen gewinkelte oder gefaltete Struktur der Benzolkerne des Benzidins verlangen“, falsch zu sein scheint.

Es möge darauf hingewiesen werden, daß irrtümliche Schlußfolgerungen gezogen werden können aus Dipolmessungen an Molekülen, in welche Methylgruppen substituiert wurden, um sie löslich zu machen. So gaben die Momentmessungen für verschiedene Äther von Hydrochinon gar keinen Aufschluß über das Moment des Hydrochinon selbst, ebensowenig gaben ähnliche Messungen an *n*-Tetramethyl-*p*-Phenylendiamin die Größe des elektrischen Momentes für *p*-Phenylendiamin. Werden Wasserstoff-Atome durch andere Gruppen in Molekülen dieses Typus ersetzt, so wird die geänderte Wechselwirkung der Substituenten zutage treten und eine Änderung des Wertes des elektrischen Momentes hervorrufen. Die Wirkung solcher Beeinflussungen ist jetzt in einer Reihe von Fällen gefunden worden, welche in der Literatur verzeichnet sind. Der Winkel zwischen den beiden Valenzen des Sauerstoff-Atomes und zwischen irgend zwei Valenzen des Stickstoff-Atomes in solchen Molekülen wird zweifellos merklich geändert bei Substitution einer Methyl- oder einer anderen Gruppe an Stelle der ursprünglichen Wasserstoffatome.

Wir haben bis jetzt keine Erklärung für die Tatsache, daß das *p*-Phenylendiamin ein größeres Moment hat als die entsprechenden ortho- und para-Derivate. Es ist, soweit wir wissen, das erstemal, daß eine meta-Verbindung ein größeres Dipolmoment hat, als die beiden entsprechenden ortho- und para-Derivate.

Madison, Wisconsin.

(Eingegangen 20. Januar 1930.)

Anwendung der Elektronenbeugung auf das Problem der freien Drehbarkeit.

Von R. Wierl.

In einer Zuschrift an die Naturwissenschaften¹⁾ haben wir vor kurzem den photographischen Nachweis innermolekularer Interferenzen durch Beugung schneller Elektronen an einem Dampfstrahl mitgeteilt. Durch Auswertung der Aufnahmen auf dem von P. Debye²⁾ angegebenen Weg ist es möglich, die Abstände der streuenden Atome im einzelnen Molekül festzulegen. Für den Intensitätsverlauf der gestreuten Intensität gilt:

$$J = K \cdot \sum_i \sum_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}},$$

wo

$$x_{ij} = \frac{4\pi}{\lambda} l_{ij} \sin \vartheta/2$$

ist. Es bedeutet ϑ den Winkel zwischen Primärstrahl und Sekundärstrahl der Elektronen, l_{ij} den gesuchten Abstand des Atoms i von Atom j , λ die Wellenlänge, die sich im Falle von Elektronenstrahlung aus der die Elektronen beschleunigenden Spannung V Volt zu $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ \AA}$

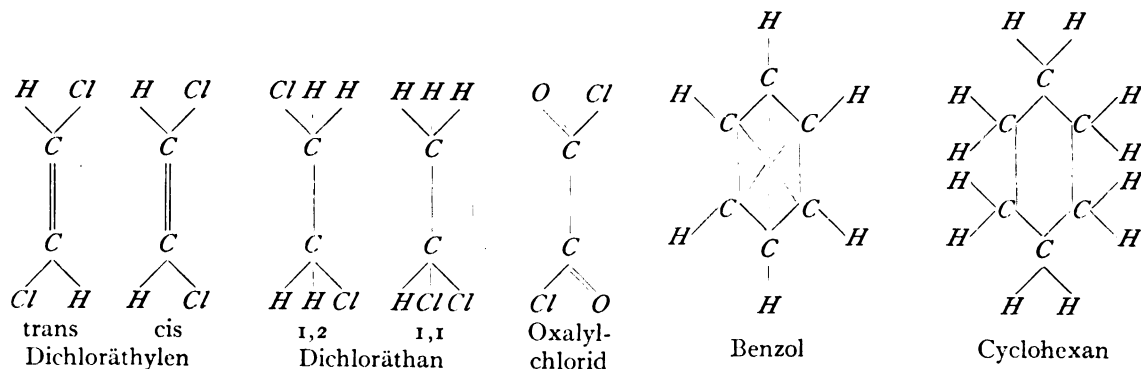
ergibt.

Im Falle des Tetrachlorkohlenstoffs haben die

4 Chloratome bei Zugrundelegung des tetraedrischen Modells stets den gleichen Abstand a voneinander. Das Streuvermögen ($\sim Z^2$) ist für das zentrale Kohlenstoffatom nur $\frac{1}{8}$ desjenigen der Chloratome und wird vernachlässigt. Die Gültigkeit dieser Überlegungen ergibt sich aus der Aufnahme, indem das Verhältnis der Sinus der halben Ablenkungswinkel für die ersten Maxima etwa 5:9:13 ist, wie es die einfache $\frac{\sin x}{x}$ -Funktion fordert.

Dasselbe Verhältnis der Ringdurchmesser (nahezu 5:9) ergibt sich bei Aufnahmen von Dichloräthylen, wenn wir einerseits die reine cis-Verbindung, andererseits die reine trans-Verbindung untersuchen, im ersten Fall mit einem kleineren a -Wert als im letzteren, entsprechend den verschiedenen Lagen der Chloratome in den beiden Konfigurationen. Auch bei Aufnahmen von 1,1-Dichloräthan bekommt man für die Ringdurchmesser ein ähnliches Verhältnis. Hingegen weicht der Intensitätsverlauf bei den 1,2-Dichloräthan-Aufnahmen von dem der einfachen $\frac{\sin x}{x}$ -

Funktion geforderten Verlauf wesentlich ab und zwar schon in der Lage der Maxima. Diese liegen hier viel näher aneinander, das Verhältnis der Ringdurchmesser ist etwa 5:7,8. Auch bei Oxalylchlorid ergeben sich ähnliche Verhältnisse.



Solche Abweichungen im Intensitätsverlauf des Beugungsbildes weisen nun darauf hin, daß im untersuchten Molekül mehr als ein wirk-samer Atomabstand l_{ij} vorhanden ist. Man wird versuchen durch Überlagerung von mehreren $\frac{\sin x}{x}$ -Funktionen, die unter Zugrundelegung eines bestimmten Modells mit entsprechender Periode und Amplitude zu wählen sind, dem experimentell gefundenen Intensitätsverlauf gerecht zu

werden. Umgekehrt kann man im Falle der Übereinstimmung bestimmte Aussagen über die Atomlagen im untersuchten Molekül machen. — Der von uns zunächst untersuchte Fall des Benzols und des Cyclohexans ist besonders einfach, weil lauter gleiche (C) Atome zusammenwirken und weil von vornherein ein bestimmtes Modell (ebener Secherring) zugrundegelegt werden kann. Der daraus zu folgernde Intensitätsverlauf

$$J = A + \frac{\sin x}{x} + 2 \frac{\sin \frac{x}{2}}{\frac{x}{2}} + 2 \frac{\sin \frac{x}{3}}{\frac{x}{3}} + 2 \frac{\sin \frac{x}{6}}{\frac{x}{6}}$$

1) H. Mark und R. Wierl, Naturwissenschaften 18, 205, 1930.

2) P. Debye, Physik. Zeitschr. 30, 84, 524, 1929; Ber. d. Sächs. Akademie 81, 29, 1929; Physik. Zeitschr. 31, 142, 1930.

wird durch die Aufnahmen bestätigt und es ist aus ihnen durch eine einfache Umrechnung der Abstand eines Kohlenstoffatoms von seinem nächsten Nachbarn für Benzol zu $1,42 \pm 0,03 \text{ \AA}$, für Cyclohexan zu $1,53 \pm 0,03 \text{ \AA}$ zu bestimmen.

Der oben beschriebene Befund bei den 1,2-Dichloräthan-Aufnahmen kann nun gedeutet werden durch Überlagerung der folgenden Interferenzfunktionen:

$$J \sim (17 \cdot 17) \left[\frac{\sin 2,5 x}{1} + \frac{\sin 1,7 x}{2} \right] + 4 \cdot (6 \cdot 17) \left[\frac{\sin 1,5 x}{3} + \frac{\sin x}{4} \right].$$

Die Glieder 1 und 2 entsprechen der Streuwirkung je zweier Chloratome in zwei verschiedenen Abständen, die sich wie 1:1,5 verhalten; die Glieder 3 und 4 entsprechen der Streuwirkung der C-Cl-Perioden, deren Streuvermögen wir proportional $Z_1 (= 6)$ mal $Z_2 (= 17)$ ansetzen. Daß für das Zusammenrücken der Beugungsringe bei den 1,2-Dichloräthan-Aufnahmen nicht etwa das Streuvermögen der Kohlenstoffatome verantwortlich ist, folgt aus den unter gleichen Bedingungen gemachten Aufnahmen von 1,1-Dichloräthan, bei welchem für die C-Cl-Abstände fast die gleichen Bedingungen vorliegen. Bei der Analyse der 1,1-Dichloräthan-Aufnahmen fällt u. a. das Glied 1 weg, im Glied 2 tritt ein größerer Zahlenfaktor bei x ein. Bei den Dichloräthylen-Aufnahmen ist zur quantitativen Bestimmung der Chloratomabstände eine ähnliche Analyse durchzuführen, wobei sich zeigt, daß auch hier wie im Falle des 1,1-Dichloräthans das Verhältnis 5:9 trotz der Überlagerung mit den C-Cl-Perioden zufällig nahezu erhalten bleibt¹⁾. Es sei aber ausdrücklich bemerkt, daß eine genauere Analyse nur auf Grund einer eingehenden Kenntnis des gesamten Intensitätsverlaufs möglich sein wird.

Die Überlagerung kann angenähert auch experimentell durchgeführt werden, indem man Tetrachlorkohlenstoffaufnahmen (oder wegen der Anzahl der zusammenwirkenden Chloratome genauer Methylenchloridaufnahmen) übereinander wirft, bei denen die zur Beschleunigung der Elektronen angelegten Spannungen nach der

$$\text{Gleichung } \frac{a_1}{a_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{\sqrt{V_1}}{\sqrt{V_2}} \quad \left(\text{de Brogliewelle } \lambda = \right.$$

$\left. \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ \AA} \right)$ in passendem Verhältnis gewählt sind.

Ein ähnliches Bild läßt sich aber auch erreichen

1) Auch sinkt das Streuvermögen des Kohlenstoffatoms mit zunehmendem Ablenkungswinkel ungleich rascher als das des Chloratoms. (Vgl. Zeitschr. f. Phys. 60, 741, 1930.)

durch Aufnahme eines Gemisches von cis- und trans-Dichloräthylen.

Aus unserem Befund glauben wir Folgendes schließen zu können: Bei unseren Bedingungen existieren im 1,2-Dichloräthan in ungefähr gleicher Häufigkeit zwei Molekülsorten, die einer cis- und einer trans-Verbindung entsprechen. Die beiden Cl-Cl-Abstände betragen nach unseren Messungen etwa $4,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$ und $3,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$. — Die von der chemischen Erfahrung geforderte freie Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung ist also beschränkt. Das Ergebnis einer Berechnung für den Fall einer ungehinderten freien Drehbarkeit, die auf den Integralsinus führt, ist mit dem experimentellen Befund nicht vereinbar.

Ludwigshafen a/Rh., den 28. März 1930.
Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G.

(Eingegangen 29. März 1930.)

Die Wellenmechanik und die homöo- und heteropolaren Verbindungen.

Von Adolfo T. Williams.

1. Vom physikalischen Standpunkt aus besteht ein klarer Unterschied zwischen homo- und heteropolaren Verbindungen, aber vom chemischen Standpunkt aus läßt sich eine derartige Unterscheidung nicht durchführen, so daß der Übergang von der einen zur anderen Klasse als kontinuierlich aufgefaßt werden muß. Bekanntlich gibt es Zusammensetzungen, die je nach den Bedingungen, unter denen sie sich befinden, entweder als heteropolar oder als homöopolar aufzufassen sind.

London und Heitler¹⁾ sind auf Grund der Integration der Schrödingerschen Gleichung, die für den Fall mehrerer Teile angewandt wurde, zu dem Schlusse gelangt, daß, wenn die Lösungen symmetrisch und nicht auf Grund des Paulischen Prinzips ausgeschlossen sind, sich zwei oder mehr Atome homöopolar vereinigen können, was sagen will, daß eine Resonanz zwischen den Atomen, die eine homöopolare chemische Verbindung bilden, besteht. Wendet man die Hypothese des sich bewegenden Elektrons auf diese Vorstellung an, so kann man sich vorstellen, daß zwischen den beiden Atomen eine Vereinigung stattfindet, wenn ein Paar Elektronen, von denen je eines einem Atom angehört, ihre Bewegungsimpulse antiparallel ausführen; selbstverständlich läßt sich das soeben Gesagte auch auf zwei oder mehr Paare von Elektronen anwenden. Diese Theorie

1) Zeitschr. f. Phys. 44, 455, 1927.

hat Langevin¹⁾ dazu geführt zu sagen, daß homöopolare Verbindungen als magnetischen Ursprungs betrachtet werden können.

Kossel seinerseits hat in seiner klassischen Theorie der Elektrovalenz dargelegt, daß heteropolare Verbindungen an Ionenbildung gebunden sind, die die Verbindung auf Grund der elektrostatischen Anziehung aufrecht erhalten.

2. Nach dem Gedankengange von Heitler und London könnte das $NaCl$ homöopolar dar-

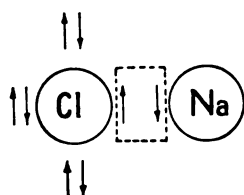


Fig. 1.

gestellt werden, wenn sich die Vereinigung der Atome gemäß der Abbildung Fig. 1 vollzöge.

Hält man sich dagegen die Kosselsche Theorie vor Augen, so würde das Chlor-Atom ein Elektron des Natrium-Atoms fangen und alle Drallmomente der Elektronen beider Atome würden sich kompensieren. Das würde also sagen, daß keine homöopolare Verbindung entstünde, vielmehr würde diese Verbindung hetero-

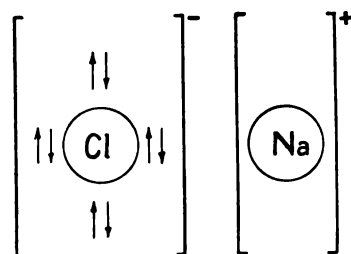


Fig. 2.

polaren Charakters sein, wegen der elektrischen Ladung verschiedenen Vorzeichens beider Ionen, wie es die Fig. 2 zeigt.

Das $NaCl$ und auch die übrigen Salze — denn diese Anschauungsweise läßt sich auf alle übrigen ausdehnen — könnten in der einen oder anderen Form oder auch im Gleichgewicht zwischen beiden bestehen.

Wendet man unsere Hypothese auf ein komplizierteres Salz an, z. B. auf $KClO_3$, so ergibt die Fig. 3, daß die fragliche Verbindung homöopolar ist.

Wenn aber die Vereinigung zwischen dem Kalium-Atom und dem Rest ClO_3 stattfindet, so ergibt sich auf Grund der Abbildung 4 eine heteropolare Verbindung.

In diesem letzten Fall fängt das Sauerstoff-Atom, das mit der Nummer drei ausgezeichnet ist, ein Elektron des Kalium-Atoms, so daß der Rest ClO_3 und das Kalium-Atom homöopolar gesättigt sind; die Vereinigung kommt also ausschließlich auf Grund der elektrostatischen Anziehung zustande. Es resultiert daher, daß, wie

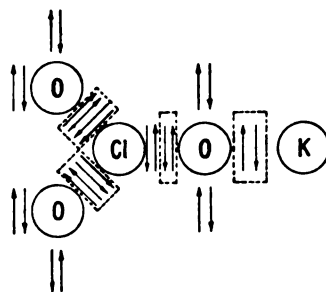


Fig. 3.

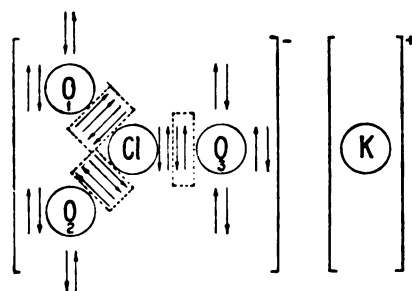
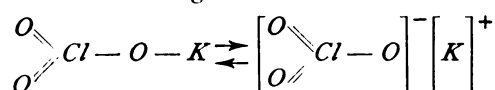


Fig. 4.

beim $NaCl$ so auch beim $KClO_3$ eine oder die andere Form oder auch beide zugleich in gewissem Gleichgewichtszustand existieren können. Es ergibt sich daher folgendes Schema:



3. Vermittelt der Wellenmechanik würden sich somit die polaren Verbindungen erklären und zwar vom Standpunkte Kossels aus; ebenso die homöopolaren Verbindungen, die bereits von Lewis, Dank seiner Hypothese über die „shared electrons“ erklärt wurden und welche London und Heitler vermittelt der Integration der Gleichung von Schrödinger bestätigten.

(Eingegangen 2. Januar 1930.)

¹⁾ Réunion Internationale de Chimie Physique (Paris, 1928) p. 567.

Über einen Volumlichteffekt (Längsstreuung) der Lichtstrahlen beim Durchgang durch verschiedene Medien.

Von J. Plotnikow und L. Šplait.

Mit Tafel V und VI.

Inhalt. Es wurde die vermutete Existenz einer Längsstreuung des Lichtes, d. h. eine Verbreiterung (Volumvergrößerung eines Strahlenbündels) des Strahles verschiedener Wellenlänge beim Durchgang durch verschiedene molekulare Medien experimentell bewiesen.

Einleitung.

Bekanntlich erhält man beim Durchgang von Strahlen verschiedener Wellenlängen durch verschiedene Medien eine seitliche (transversale) Streuung, die je nach dem Charakter der Strahlung und des Mediums sich verschieden offenbart. Bei Röntgenstrahlen erhält man z. B. den sog. Comptoneffekt, bei sichtbaren und ultravioletten den Ramaneffekt. Für beide Erscheinungen benutzt man meistens Medien von normaler molekularer Größe. Bei feinen Suspensionen erhält man den bekannten Tyndalleffekt. In den beiden letzten Fällen ist das seitlich gestreute Licht auch polarisiert. In dieser Reihenfolge der Effekte war indes eine Lücke vorhanden, nämlich, das Verhalten der langwelligen Strahlen in hochmolekularen Medien war noch ganz unbekannt. Daß auch hier irgend ein Effekt existieren mußte, war klar, nur welcher Art er war, war die Frage, die zu beantworten war. Die von einem von uns entdeckte Wärmeschattenphotographie schien einen Fingerzeig dazu zu geben¹⁾.

Alle bisher erhaltenen Wärmeschattenphotographien ergaben nämlich eine mehr oder weniger deutliche Unschärfe (Verschwommenheit) der Bilder, was auf eine Verbreiterung des Lichtstrahles hindeutete. Daraus hat Plotnikow den Schluß gezogen, daß beim Durchgang der

langwelligen Strahlen durch hochmolekulare Medien eine Streuung des Lichtes, aber nicht seitlich, sondern längs der Strahlenrichtung (longitudinale) vorhanden sein muß. Mit anderen Worten ein paralleles Strahlenbündel muß sich kegelartig ausbreiten, d. h. sein Volumen vergrößern. Die zur Prüfung dieser Frage angestellten Versuche haben nicht nur die Existenz dieses Plotnikowschen Volumlichteffektes bewiesen, sondern auch noch manches Neues, das nicht vorausszusehen war, ergeben. Die erste gut gelungene photographische Aufnahme dieses Effektes wurde am 31. Dezember 1929 erhalten. Begonnen wurde mit diesen Versuchen im Oktober desselben Jahres.

Versuchsmethode.

Die Versuchsmethode ist aus der Zeichnung Fig. 1 deutlich zu ersehen. Eine 50-amperige Kohlenbogenlampe, die in dem Nebenraum frei brannte, wurde durch Handregulierung reguliert. Gespeist war sie mit einem 110-Volt-Gleichstrom. Ihr Licht trat durch ein Rohr *a* von 15 cm Länge und 8 mm Breite, innen und außen geschwärzt, in das andere Dunkelzimmer ein; da passierte es den Glasfilter *G* und die Steinsalzlinse *L*, eine Schirmabblendung *s* mit einer Öffnung von 3 mm, den Trog *b* mit dem zu untersuchenden Medium oder eine Schicht

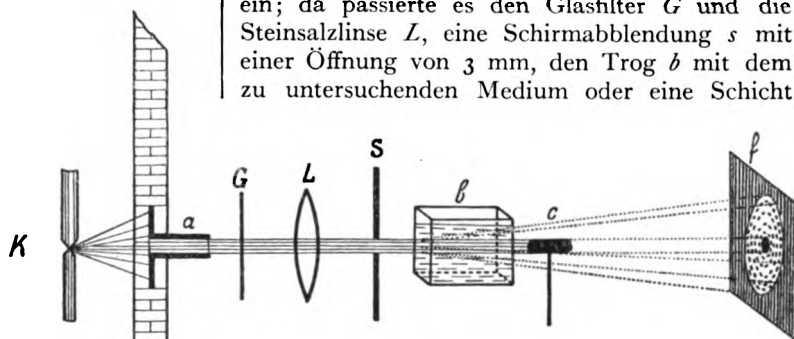


Fig. 1.

eines festen Körpers, dessen beide Enden planparallel abgeschliffen sind, und die Abblendung *c*. Die letztere bildet ein Metallröhrchen, ebenfalls von außen und innen geschwärzt, dessen Länge 1 cm und Breite 4 mm betrug. Die zum Lichte zugekehrte Öffnung besaß sehr scharfe Kanten und das andere Ende war verschlossen. Auf diese Weise konnte das ganze parallele Lichtstrahlenbündel total abgefangen werden. Falls das Licht Luft oder Wasser passiert, so konnte man rings um das Röhrchen *c* keine Aufhellung des Feldes, weder mit dem Auge noch mit der photographischen Platte *f*, feststellen. Anders verhält sich die Sache, falls man in den Strahlengang Kollodiumlösung, geschmolzenes Paraffin, Gelatinegallerte, durchsichtige Harzstücke und ähnliche Körper einstellt. Sofort erhellt sich der ganze Raum um das Röhrchen, man erhält

1) J. Plotnikow, Umschau, **33**, Heft 46 (1929); Zeitschr. f. Elektrochem. **35**, 434 (1929); Plotnikow, Šplait und Piantanida, Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen **38**, 531 (1928). Über die erste Anwendung dieser Wärmeschattenphotographien in der Medizin siehe A. Gigon, Schweiz. med. Wochenschr. **58**, 1278 (1928); **59**, 986 (1929); Verhand. d. Gesell. f. innere Medizin **41**, 160 (1929).

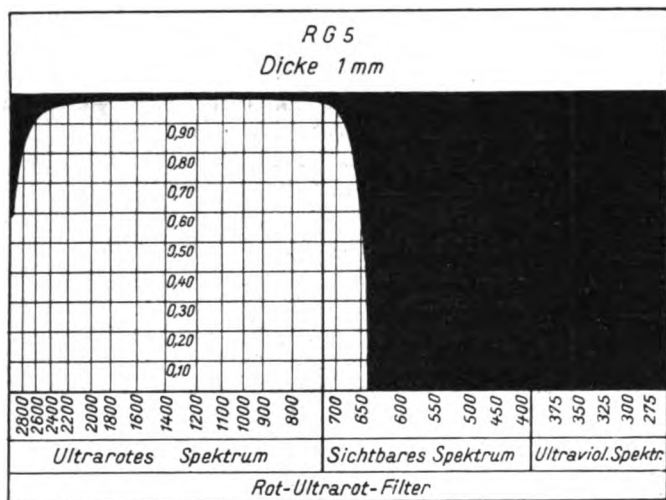


Fig. 2.

ringsherum sozusagen eine Lichtatmosphäre, die so stark ist, daß man sie auch photographisch in verhältnismäßig kurzer Exposition von einigen Sekunden fixieren kann. Diese Versuchsanordnung, entsprechend vergrößert, kann auch für Demonstrationszwecke verwendet werden.

Diese Versuche wurden auch auf andere Strahlengebiete erweitert. Zur Isolierung der langwelligen Strahlen wurde das Schottsche

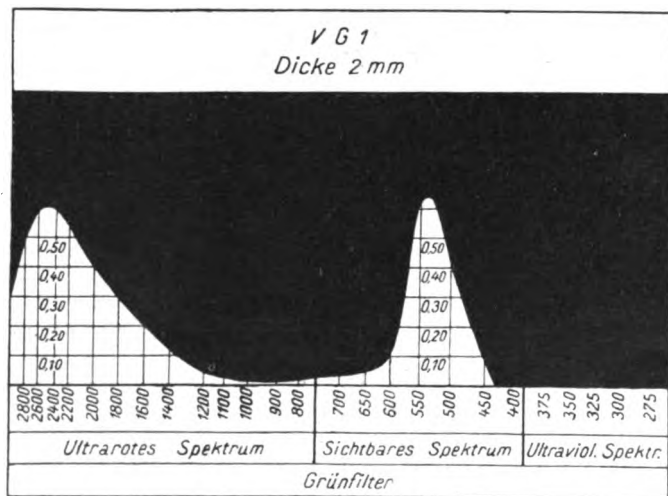


Fig. 3.

Glaslichtfilter RG 5 benutzt, dessen Durchlässigkeitsverhältnisse aus dem Diagramm Fig. 2 zu ersehen sind. Zur photographischen Fixierung dieses Lichtes wurden die infraroten Platten von Agfa benutzt. Die genannte Firma produziert vorläufig zwei Sorten von diesen Platten, die eine wird mit Rubrozyanin, das ein Empfindlichkeitsmaximum bei $740 \text{ m}\mu$ ergibt und die andere mit Allozyanin mit dem Empfindlichkeitsmaxi-

um bei $830 \text{ m}\mu$, sensibilisiert. Für unsere Versuche wurden fast ausschließlich die Rubrozyaninplatten verwendet. Diese beiden Plattensorten haben sich auch für die Herstellung von Wärmeschattenphotographien als sehr geeignet erwiesen. Für das Fixieren des Effektes im sichtbaren und kurzwelligen Lichte wurden die gewöhnlichen Mimosa-Extrarapid-Platten benutzt.

Zur Isolierung des grünen Lichtes wurde das Schottsche Lichtfilter VG 1, dessen Durchlässigkeitsdiagramm in der Fig. 3 abgebildet ist und zur Isolierung der Strahlen kürzerer Wellenlängen das ultraviolett-schwarze (2 mm dicke) Filter der Sendlinger Optischen Glaswerke, Diagramm Fig. 4, verwendet¹⁾.

Die Schichtdicke betrug bei allen flüssigen Medien 10 cm. Falls das nicht der Fall war, so ist das in der Tabelle 1 besonders vorgemerkt. Die Bedeutung der Zeichen in dieser Tabelle ist die folgende: $St \sim$ bedeutet kaum wahrnehmbaren Leuchteffekt, $R \sim$ schwache Dunkelringbildung, $R = r_a - r_i$, tief schwarze Ringbildung mit dem äußeren Durchmesser r_a und dem inneren r_i . Meistens ist der innere Ring gleich 0,9 cm, dem Durchmesser des Schattens des Abblendungsröhrchens c . Die Zahl in Klammern

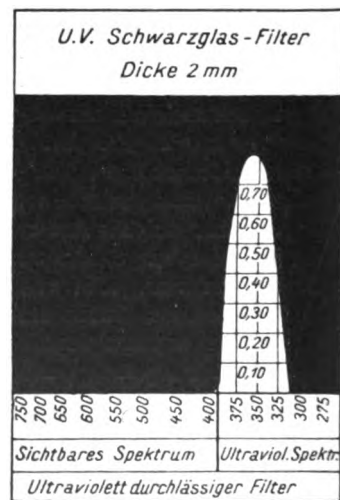


Fig. 4.

bedeutet den Durchmesser in Zentimeter der äußeren kaum noch wahrnehmbaren Zone des Streueffektes, die offene Zahl den Durchmesser

1) Ausführliche Beschreibung der verschiedenen Lichtfilter findet der Leser in dem eben erschienenen Band von Plotnikow über „Photochemische Arbeitsmethoden in der Biologie“ des Abderhaldenschen Handbuches, Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien, 1930.



Fig. 5. Streueffekt bei Kunstharz. Rote-ultrarote Strahlen.



Fig. 6. Streueffekt bei Aethylenglykol. Rote-ultrarote Strahlen.

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE

THE JOURNAL OF THE



Fig. 7. Streueffekt bei Rizinusöl. Grünes Licht.



Fig. 8. Streueffekt bei Alkohol (96 Proz.).
Grünes Licht.



Fig. 9. Streueffekt bei Methylalkohol. Rotes-ultrarotes Licht.



Fig. 10. Ein Tropfen Alkohol auf 200 cm³ Wasser.
Rotes-ultrarotes Licht.

der hellen Lichtzone. Das Sternzeichen * bedeutet, daß außer der gleichmäßigen sphärischen Streuung noch eine sternartige auftritt, deren Ursprung unbekannt ist.

Versuchsergebnisse.

Zur Illustration der Erscheinung seien hier einige besonders charakteristische Abbildungen wiedergegeben. Die Fig. 5 stellt den Effekt bei einem Würfel aus Kunstharz dar, der ganz wasserklar und fast farblos war¹⁾. Die Streuung ist sternartig, mit ziemlich scharf ausgeprägten Nadeln, gibt einen schwachen Dunkelring. In der Fig. 6 ist die Streuung von Äthylenglykol angegeben. Der Lichteffect ist stark, mit schwacher Sternstrahlung und ohne Ringbildung. In beiden Fällen wurde das Rotfilter benutzt. In den Fig. 7 und 8 sind die Lichteffecte bei grünem Lichte und bei Rizinusöl und Alkohol (96 Proz.) abgebildet. In beiden Fällen starke Lichteffecte, aber verschieden große Ausbreitungszone, ohne Sternnadeln und ohne Ringe. In den beiden letzten Fig. 9 und 10 wurde wieder das rote Filter benutzt. In der Fig. 9 ist der Effekt von Methylalkohol abgebildet. Kleine schwache Nadelstreuung von schwacher Intensität, geringer Ausbreitung und mit einem schwachen Ring.

Die letzte Fig. 10 stellt den Streueffekt dar, der durch einen Tropfen Alkohol in 200 cm³ Wasser verursacht wird. Starke Nadelstreuung von ziemlich großer Intensität und Ausbreitung und mit sehr schwacher Ringbildung. Alle übrigen Versuche ergeben einen von diesen charakteristischen Typen des Streueffektes, wobei die Streuzone (man kann sie auch Korona nennen) mitunter auf 9 cm Durchmesser anwuchs. Es ist klar, daß diese Versuche keine große Genauigkeit beanspruchen können, denn die Größe der Lichtstreuzone wird von der Länge der Exposition, Kopierung und Schichtdicke stark abhängen. Hier handelte es sich nur um die ersten orientierenden Vergleichsversuche, um, erstens, die Existenz des Effekts selbst sicher zu konstatieren und, zweitens, um seinen Charakter festzustellen. Die weiteren gründlichen und quantitativen Untersuchungen werden näheren Aufschluß über die Eigenschaften dieses neuen Effektes im Zusammenhange mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Mediums uns bringen.

Um irgendwelche Vergleichscharakterisierung der verschiedenen Effekte zu bekommen, wurden die Durchmesser der starken Lichtzone und auch die Grenze der schwachen gemessen. Die letztere ist in der Tabelle I in Klammern angeführt.

Tabelle I.

Substanzen	Rot-ultraviolett-Filter R 95 Exposition 10"	Grünfilter V 91 Exposition 1"	Blau-violett-Filter SO 9 Exposition 1"
	Lichtzonen- und Ringe-Durchmesser in ccm		
Künstlicher Harz. $\rho = 3,3$ cm	* 3,0 (5,0); $R = 1,2 - 1,0$	$R = 1,6 - 0,9$; $St \sim$	kein
Styrolharz (3 cm)	* 4,0 (6,5); $R \sim$	3,0 (4,5)	2,0 (3,5)
Kolloidum, 6 Proz.	5,5 (9,0); $R \sim$	2,5 (5,0); $R \sim$	2,0 (5,0); $R \sim$
Gelatine, 2 Proz.	4,0 (6,0); $R = 1,2 - 0,9$	$St \sim$	kein
Paraffin, geschmolzen. 53°	5,2 (6,0)	4,0 (5,5)	2,5 (5,0); $R \sim$
Zucker, gesättigt	4,0 (5,5); $R \sim$	3,2 (4,5); $R \sim$	4,2 (6,5); $R \sim$
Paraffinöl, rein	kein	$St \sim$; $R = 1,2 - 0,9 \sim$	* 1,7 (3,0); $R = 1,2 - 0,9$
Petroläther, rein	kein	$R \sim$	* 1,7 (2,4); $R = 1,3 - 0,9$
Glyzerin, rein	2,5 (4,0); $R \sim$	2,0 (2,8); $R \sim$	3,1 (5,0)
Methylalkohol, rein	1,0 (2,2) * $R = 1,2 - 1,1$	$St \sim$; $R \sim$	$St \sim$; $R \sim$
Azeton, rein	2,0 (4,5); *; $R \sim$	kein	1,2 (5,0); $R \sim$
Wasser, rein	kein	$St \sim$	2,0 (3,5)
Alkohol, 96 Proz.	3,1 (4,0)	1,7 (2,4)	3,5 (5,5)
Alkohol, 20 Proz.	1,5 (4,5) * $R \sim$	$St \sim$; $R \sim$	2,5 (5,0); $R \sim$
Alkohol, 3 Proz.	2,5 (4,0) *	1,2 (2,3); $R \sim$	(7,5); $R \sim$
Alkohol, 2 Proz.	3,5 (4,5) *	1,2 (2,3); $R \sim$	(7,5); $R \sim$
Alkohol, 1 Proz.	3,5 (5,0) *	1,5 (2,3); $R \sim$	(7,5); $R \sim$
Alkohol, 10 Tropfen pro 200 cm ³ H ₂ O	2,5 (4,0) *	$St \sim$	5,0 (70);
Alkohol, 5 Tropfen pro 200 cm ³ H ₂ O	2,5 (3,5) *; $R \sim$	$St \sim$	1,3 (2,0); $R \sim$
Alkohol, 1 Tropfen pro 200 cm ³ H ₂ O	2,5 (3,5) *; $R \sim$	$St \sim$	1,1 (2,5); $R \sim$
Äthylenglykol	3,5 (5,5) *	(2,0); $R = 1,2 - 0,9$	2,0 (4,0); $R \sim$
Transformatoröl (hellgelb)	6,5 (9,0)	$St \sim$; $R \sim$	kein, infolge d. Absorption
Rizinusöl	4,5 (7,0)	3,5 (5,5); $R \sim$	(2,5); $R \sim$
Benzol	* 1,1; $R = 1,3 - 1,1$	kein	1,1

1) Dieses Kunstharz wurde uns von Prof. R. Leiser, Wien, zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. Leider ist die Zusammensetzung uns unbekannt. Nach allem scheint es sich um ein Formalin-Harnstoff-Produkt zu handeln.

Auch die Dunkelringe wurden gemessen. In dieser Tabelle I sind die Resultate der bisher gemachten Versuche wiedergegeben. Bei den Versuchen mit dem grünen und blauvioletten Filter gesellen sich zu dem neuen Effekt noch die alten, wie Fluoreszenz, Opaleszenz, Raman-effekt, die die Polarisation ergeben und die meistens schon in wenigen Zentimeter Länge von der Eintrittsstelle des Strahlenbündels aufhören und auf den Längseffekt beim Photographieren keinen schädlichen Einfluß ausüben. Der neue Effekt zeigt unter keinem Winkel eine Polarisation. Es fragt sich, ob die Energie des gestreuten Lichtes und des nicht gestreuten in summa gleich der Energie des eintretenden Lichtes ist? Es wird beabsichtigt, entsprechende Messungen darüber anzustellen. Ob auch bei den langwelligen Strahlen noch irgendein seitlicher Effekt, ähnlich dem Raman effekt, existiert, können wir aus Mangel an entsprechender Apparatur nicht entscheiden. Wie aus der Tabelle I zu ersehen ist, ergeben diesen Volumstreuungseffekt, wie die langwelligen, so auch die kurzwelligen Strahlen. Dabei scheint die Tendenz zu herrschen, daß, je kleiner die Moleküle sind, desto kürzere Wellen auch genommen werden müssen, um diesen Effekt hervorzurufen. Auffallend verhält sich der Äthylalkohol. Einige Tropfen von Alkohol im Wasser genügen, um einen starken Effekt hervorzurufen. Die anderen Alkohole sind bei weitem nicht so empfindlich. Ob das in irgendwelchem Zusammenhange mit der Eigenschaft des Alkohols, eine starke Volumkontraktion und Wärmeentwicklung bei Mischung mit Wasser zu geben, steht, kann man vorläufig nicht sagen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch umgekehrt der Fall eintreten kann, wo durch einen geringen Zusatz eines Körpers ein starker Streueffekt abgeschwächt oder gar vernichtet werden kann. Ebenfalls unerklärlich ist auch das Auftreten der dunklen Ringe bei manchen hochmolekularen Körpern. Besonders stark treten sie bei festen und dickflüssigen Körpern auf. Es ist anzunehmen, daß auch die kürzeren elektrischen Radio-Wellen ähnlichen Effekt beim Durchgang mancher Medien ergeben werden.

Bei quantitativer Erforschung dieses Effektes wird man in erster Linie mit monochromatischem Lichte verschiedener Wellenlängen aber gleicher Energie arbeiten müssen. Es könnten eventuell Wellenverschiebungen eintreten. Dabei muß auch die verschiedene Empfindlichkeit der Platten gegen das Licht verschiedener Wellenlängen berücksichtigt werden. Vielleicht könnten manche Abweichungen vom Beerschen Lichtabsorptionsgesetzes durch das Vorhandensein dieses Effektes erklärt werden.

Weiter muß die Wirkung des polarisierten

Lichtes, elektrischen und magnetischen Feldes bei reinen Substanzen und verschiedenen Mischungen erforscht werden. Die Prüfung aller hier aufgeworfenen Fragen ist unseren weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Kurze Zusammenfassung und Schluß.

1. Experimentell wurde die Existenz eines Längsstreuungseffektes bewiesen. Derselbe besteht darin, daß ein paralleles Lichtbündel beim Durchgang durch verschiedene Medien sich verbreitert, d. h. sein Volum vergrößert.

2. Dieser Plotnikowsche Volumlichteffekt (Längsstreuungseffekt) wird wie von langwelligem, so auch vom kurzwelligem Licht hervorgerufen. Es scheint eine komplizierte Beziehung zwischen der Wellenlänge und der Molekülgröße des Mediums zu bestehen. Je hochmolekularer das Medium ist, desto größere Wellen können diesen Effekt hervorrufen und umgekehrt.

3. Zur Untersuchung wurden drei Strahlungsgebiete gewählt, die mittels entsprechender Glaslichtfilter aus dem Licht der starken Kohlenbogenlampe herausfiltriert wurden. Zur Isolierung des roten und ultraroten Lichtes wurde das Schottsche Filter RG 5, des grünen das Filter VG 1 und des blauvioletten und ultravioletten Teils das Filter von den Sendlinger Optischen Glaswerken benutzt.

4. Zur photographischen Fixierung des Lichteffektes wurden die infraroten Platten der Agfa und die gewöhnlichen Mimosapplatten benutzt.

5. Folgende Substanzen wurden auf diesen Effekt geprüft: Harze, natürliche und künstliche, Gelatine, Kollodium, Paraffin, Paraffinöl, Petroläther, Maschinenöl, Rizinusöl, Glycerin, Äthylenglykol, Äthylalkohol, Methylalkohol, Wasser, wäßrige Lösungen von Alkohol.

6. Am auffallendsten verhielt sich Äthylalkohol, indem er nicht nur einen starken Streueffekt in Ultrarot ergab, sondern daß eine Zugabe von einigen Tropfen von Alkohol zu Wasser genügte, um einen starken Lichteffekt im Ultrarot hervorzurufen.

7. Manche Substanzen ergaben außer dem hellen starken Lichtfeld noch dunkle Ringe verschiedener Breite und Intensität.

8. Dieser Längsstreuungseffekt ergab keine Polarisation seines Streulichtes.

Zum Schluß sei der Firma Agfa in Berlin für die kostenlose Überlassung der infraroten Platten unser herzlichster Dank ausgesprochen.

Zagreb, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Fakultät der Universität, den 1. März 1930.

(Eingegangen 3. März 1930.)

Korngröße und Strahlungseigenschaften nicht-metallischer Körper.

Von Franz Skaupy und Gerhard Liebmann.

Bei Metallen ist der Einfluß der Korngröße auf die Temperaturstrahlung, der hier durch die Oberflächenbeschaffenheit gegeben ist, stets beachtet worden; nicht so bei nichtmetallischen Körpern, also solchen, die in homogenem Zustande, d. h. als Einkristall oder als Glas, durchsichtig sind. Vor einigen Jahren hat der eine von uns auf die Wichtigkeit dieses Einflusses hingewiesen (Zeitschr. f. Phys. 12, 177, 1922) und er hat dann auch in der Folgezeit steigende Beachtung gefunden. Hier soll der Einfluß der Korngröße auf Reflexion und Absorption bzw. Emission einer etwas eingehenderen Betrachtung unterzogen werden. Die Fig. 1 stellt qualitativ (näheres über die Form der Kurve kann noch nicht angegeben werden) die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens A_λ für eine bestimmte Wellenlänge von der Korngröße dar. Tritt an die Stelle

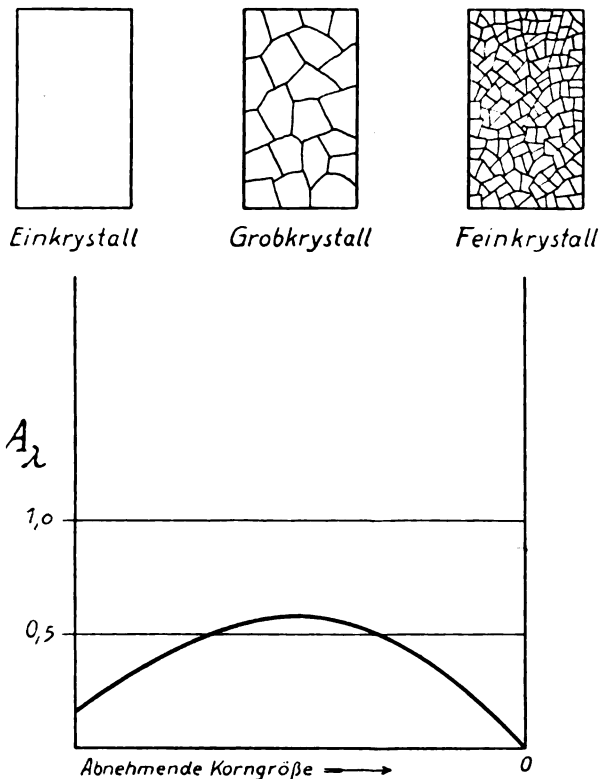


Fig. 1.

des Einkristalls ein gleich dicker, aus wenigen Kristalliten bestehender Körper (die Kristallite sollen alle annähernd gleich groß sein), dann muß das Reflexionsvermögen, dank der vielen Korngrenzen, wesentlich ansteigen, gleichzeitig aber auch das Absorptionsvermögen, weil die Licht-

wege, die der Strahl bis zu seinem Austritt zu durchlaufen hat, durch die zahlreichen Reflexionen wesentlich verlängert sind. Das Anwachsen beider Größen geschieht auf Kosten der Durchlässigkeit der Substanz, die mit weiter sinkender Korngröße schließlich auf den Wert 0 fällt. Aber auch A_λ nimmt nicht beliebig zu, sondern erreicht bei irgend einer Korngröße ein Maximum, weil das Licht schließlich infolge der immer zahlreicher werdenden Korngrenzen nicht mehr tief genug in das Aggregat eindringen kann, sondern bereits nach Durchlaufen relativ kleiner Wege in die Hälfte des Raumwinkels, aus der es gekommen ist, zurückgeworfen wird. In diesem Korngrößenbereich wächst also das Reflexionsvermögen auf Kosten des Absorptionsvermögens weiter, um schließlich bei genügend feinem Korn gegen eines zu konvergieren. Der Maximalwert von A_λ wird offenbar um so größer sein, je größer der Absorptionsindex der homogenen Substanz ist. Die Lage des Maximums dürfte von letzterem unabhängig sein, hängt aber jedenfalls vom Brechungsindex ab.

Die Mineralogen sprechen von dem „Strich“ eines Minerals und verstehen darunter die Farbe des Pulvers, das beim Ritzen entsteht. Diese Farbe hängt nicht nur vom Absorptionsindex, sondern auch von der Korngröße des entstehenden Pulvers ab, und ist meist heller als die Farbe des kompakten Minerals.

Interessant ist noch der Vergleich von Wellenlängenbereichen mit verschiedenem Absorptionsindex bei derselben Substanz. Es sei hier der einfache idealisierte Fall betrachtet, daß in einem Einkristall bestimmter Dicke eine starke Absorptionsbande vorhanden ist, die in ihrem ganzen Wellenlängenbereich (λ_1 bis λ_2) den gleichen Absorptionsindex besitzt ($A_\lambda > 0,5$), während der Rest des betrachteten Spektralgebietes entsprechend einem kontinuierlichen Untergrund einen überall gleichen, aber wesentlich kleineren Absorptionsindex besitzt. Die Fig. 2 gibt qualitativ das wesentliche wieder und zwar bei *a* für den Einkristall, bei *b* für ein grobkörniges Aggregat. Vom Einkristall ausgehend wird bei sinkender Korngröße zuerst A_λ in beiden Wellenlängenbereichen zunehmen, in dem der Absorptionsbande nur relativ wenig, da A_λ nicht über eins, steigen kann. In dem Gebiete des kleinen Index kann eine Steigerung von A_λ auf ein mehrfaches des ursprünglichen Wertes stattfinden. Es wird also in dem grobkristallinen Aggregat das Verhältnis der beiden A_λ wesentlich kleiner sein, als im Einkristall, d. h. dieser absorbiert selektiver als das Aggregat. Bei weiter abnehmender Korngröße werden die A_λ beider Bereiche wieder sinken und schließlich zugunsten der Reflexion

gegen Null konvergieren. Das Verhältnis beider Werte von A_λ dagegen muß sich wieder dem für den Einkristall geltenden Werte nähern, die Absorption also selektiver werden.

Da A_λ ein Maß für das Emissionsvermögen des Temperaturstrahlers ist, gelten die abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten auch für dieses. Die Untersuchungen des einen Verfassers und seiner früheren Mitarbeiter über den Vergleich der

sache nach entbehrlich sein, da sich die hohen Absorptionswerte bei den Polykristallen gegenüber den Einkristallen, wie eben bemerkt, bei obigen Versuchen durch ein verhältnismäßig grobes Korn erklären lassen. Es ist damit aber nicht gesagt, daß eine Eigenstrahlung der Korngrenzen nicht auch vorhanden ist. Ihre Existenz wird insbesondere durch die höhere elektrische Leitfähigkeit polykristalliner Aggregate gegenüber der des Einkristalls wahrscheinlich gemacht, wenn auch ihr Betrag anscheinend geringer ist, als ursprünglich angenommen. Wie weit man durch Verkleinerung des Korns mit A_λ sich dem Wert 0 nähern kann, ist auch durch die Liebmannschen Versuche noch nicht ganz geklärt.

Die Anwendung der gewonnenen Gesichtspunkte auf die Beleuchtungstechnik leuchtet ein. Ein nichtmetallischer Strahler mit einer Absorptionsbande im Sichtbaren und kleinem Absorptionsindex im Ultrarot wird bei genügend feinem Korn selektiv und daher ökonomisch strahlen, ähnlich wie ein durchsichtiger Körper derselben Substanz als durchsichtiger Körper dieser Art gilt (z. B. der Auerstrumpf).

Ähnliches gilt von einem bestimmten Typus derjenigen Strahler, die seinerzeit von dem einen Verfasser (Zeitschr. f. Phys. 12, 181, 1922) als kombinierte Selektivstrahler bezeichnet wurden. Gemeint ist der Fall, daß etwa auf ein weißes Oxyd eine dünne Schicht

einer selektiv strahlenden Masse (Auermasse) aufgebracht ist. Diese Kombination ist in der Beleuchtungstechnik gelegentlich beschrieben worden und erst kürzlich haben wieder E. Lax und M. Pirani (Handbuch der Physik von Geiger und Scheel XIX, S. 47) einige Versuche mitgeteilt, Auermasse zum Leuchten zu bringen, die auf ein Magnesiumrohr in dünner Schicht aufgetragen wurde. Die Strahlung wird aber nur dann genügend selektiv sein, wenn das Magnesiumrohr nur sehr wenig strahlt, wenn es also im Sinne unserer obigen Ausführung genügend feinkörnig ist, was bei den bisher beschriebenen Versuchen offenbar nicht der Fall war.

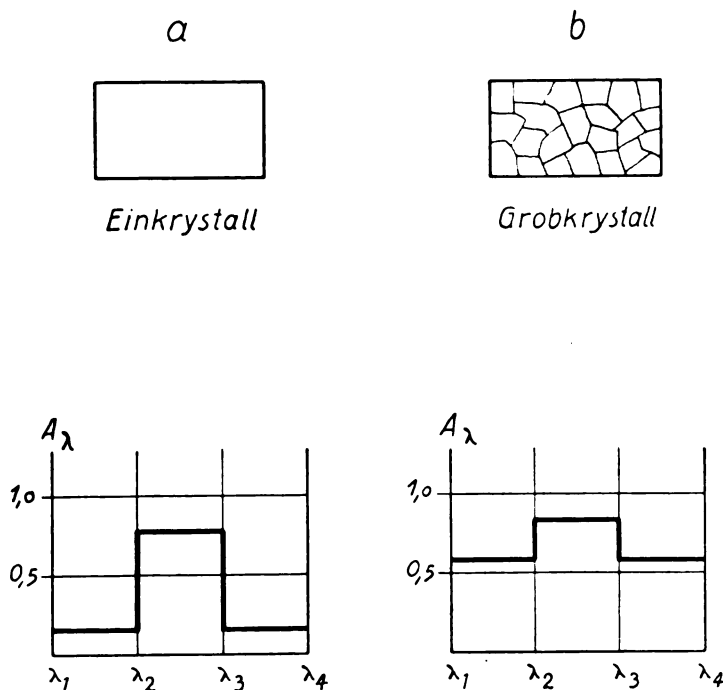


Fig. 2.

Strahlung von Einkristallen und polykristallinen Körpern derselben Substanz (Skaupy, Phys. Zeitschr. 28, 842, 1927) bestätigen obige Betrachtungen, insofern die polykristallinen Aggregate stärker strahlten als die Einkristalle (weißer Saphir) und soweit es sich um gefärbte Substanzen handelte (Rubin), weniger selektiv als der Einkristall. Bei sehr feinkörniger Struktur müßte nach obigem das Emissionsvermögen sehr klein und bei gefärbten Körpern die Selektivität der Strahlung wieder größer werden. Bei den eben erwähnten Versuchen wurde aber offenbar ein so feines Korn nicht erreicht. Nach neueren Versuchen von Gerhard Liebmann (Dissertation Berlin, noch nicht veröffentlicht), findet ein stärkeres Sinken des Absorptionsvermögens bei glühenden weißen Oxyden z. B. Aluminiumoxyd entsprechend dem rechten Teil der Kurve Fig. 1 erst bei Korngrößen unter 1μ statt. Sollte sich dies Ergebnis allgemein bestätigen, dann würde die von dem einen Verfasser früher angenommene Eigenstrahlung der Korngrenzen der Haupt-

Über den Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur.

Von F. Stark†.

In mehreren kürzlich erschienenen, interessanten Arbeiten haben Schüler und Brück¹⁾ die Hyperfeinstruktur einer Reihe von Elementen untersucht und haben dadurch in mehreren Fällen das Kernimpulsmoment ermitteln können, teilweise aus der Hyperfeinstruktur selbst, teilweise aus der Zeemanaufspaltung. Diese wurde für starke Magnetfelder (stark gegenüber der Kopplung der i - j Quantenvektoren von Back und Goudsmit²⁾) untersucht. Im folgenden soll der Fall betrachtet werden, wo das magnetische Feld schwach ist gegenüber der i (Kernimpulsmoment) und j Kopplung. In diesem Falle kann man die Wirkung nach der Vektorgerüsttheorie folgendermaßen überblicken: i und j setzen sich zu dem Quantenvektor f zusammen. Im schwachen Feld führt i eine Präzession um f aus und f präzediert um die Feldrichtung. Die Zusatzenergie ist dann

$$\begin{aligned} h \Delta \nu &= h o i \cos(i f) \cos(f h) \\ &= h o m_f \left(1 + \frac{f^2 + i^2 - j^2}{2 f^2} \right) \end{aligned}$$

(h Feldstärke, o die Larmorfrequenz, m_f ist die zu f gehörende magnetische Quantenzahl). Nach der Quantenmechanik muß an Stelle von f^2 , i^2 , j^2 , $f(f+1)$ usw. geschrieben werden. Für den Landéschen Aufspaltungsfaktor erhält man

$$g = 1 + \frac{f(f+1) + i(i+1) - j(j+1)}{2 f(f+1)}$$

Als Beispiel soll die Aufspaltung der Cadmiumlinien 4678 ($^3S_1 \rightarrow ^3P_0$) betrachtet werden. Im magnetischen Feld spalten sich die zwei S -Hyperfeinniveaus in 6 Niveaus auf, das P -Niveau in zwei. Mit Berücksichtigung der Auswahlregel für m_f erhält man 8 Zeemanlinien. Für $\Delta f = 0$, fällt $\Delta m_f = 0$ aus. Die Hyperfeinstruktur beträgt $\Delta \nu = 0,397 \text{ cm}^{-1}$ ($i = \frac{1}{2}$) und die Aufspaltung für den Übergang $f = \frac{3}{2}$ in $f = \frac{1}{2}$ und $m_f = \frac{3}{2} \rightarrow m_f = \frac{1}{2}$ $\Delta \nu = 0,047 \text{ cm}^{-1}$ und für den Übergang $f = \frac{3}{2} \rightarrow f = \frac{1}{2} \rightarrow m_f = -\frac{1}{2}$ $\Delta \nu = 0,078 \text{ cm}^{-1}$ für die Feldstärke von 10^3 Gauß.

Anmerkung bei der Korrektur: Leider ist inzwischen am 29. März 1930 Herr Dr. F. Stark gestorben, so daß er selbst nicht mehr die Korrektur vornehmen konnte.

1) H. Schüler und H. Brück, Zeitschr. f. Phys. 55, 575, 1929; 56, 291, 1929; 58, 735, 1929.

2) E. Back und S. Goudsmit, Zeitschr. f. Phys. 47, 174, 1928.

Berlin, den 31. Januar 1930.

(Eingegangen 5. Februar 1930.)

Über den lichtelektrischen Effekt bei Trockengleichrichtern.

Von W. Graffunder (Frankfurt a. Main).

Die interessanten Untersuchungen, die Herr B. Lange¹⁾ in der Physikalischen Zeitschrift mitteilt, geben mir Veranlassung, über ähnliche Beobachtungen an käuflichen Trockengleichrichtern zu berichten, die im hiesigen Institut schon Anfang 1929 gemacht wurden. Eine Veröffentlichung ist aber bisher darüber noch nicht erfolgt. Diese Versuche sind vielleicht auch deswegen von Interesse, weil sie die Möglichkeit geben, mit den einfachsten Mitteln das Prinzip des neuen lichtelektrischen Effektes zu demonstrieren.

Bei der Aufnahme der Gleichrichtungscharakteristik eines Protos-Trockengleichrichters, wie er von den Siemens-Schuckert-Werken zum Laden von Rundfunk-Akkumulatoren in den Handel gebracht wird, zeigt sich, daß genaue Messungen nur bei völlig abgedunkeltem Gleichrichter möglich sind. Man sieht, daß jede Belichtung des Gleichrichters in dem angeschlossenen Stromkreise einen Strom erzeugt. Dieser kann photoelektrischen oder thermoelektrischen Ursprungs sein. Die augenscheinlich völlig momentane Einstellung des Galvanometers spricht von vornherein für einen Photoeffekt. Diese Annahme des lichtelektrischen Charakters des Effektes wird durch 2 Versuche bestätigt:

1. Erfolgt die Belichtung mit einer Bogenlampe intermittierend durch eine rotierende Schlitzscheibe, so zeigt ein statt des Galvanometers eingeschalteter Verstärker die weitgehende Trägheitslosigkeit der Stromerzeugung durch den im Lautsprecher wahrnehmbaren Ton. Der Versuch wurde mit Frequenzen bis 6000 Hertz ausgeführt.

2. Die Berührung der Anschlußbleche und der lichtempfindlichen Stellen des Gleichrichters mit einem heißen Lötkolben gibt keinen nennenswerten Galvanometeraus Schlag.

Beide Versuche schalten die Möglichkeit eines Thermoeffektes offenbar völlig aus.

Dieselben Erscheinungen lassen sich auch an einem Detektor mit fester Einstellung von Siemens & Halske beobachten. Dieser Detektor besteht — ähnlich wie der Protosgleichrichter — aus der Kombination: $Cu - Cu_2O - Pb$. Die etwa 1 mm starke Kupferplatte ist fest gegen eine dünne Bleiplatte gepreßt. Die Oxydulschicht umhüllt die eine Seite der Kupferplatte und den Rand vollständig, so daß auch dieser mit der aktiven Substanz bedeckt ist. Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch den Detektor. Der Belichtung ist

1) B. Lange, Über eine neue Art von Photozellen, Physik. Zeitschr. 31, 139, 1930.

natürlich hier, genau wie bei dem Protosgleichrichter, nur die Schmalseite der beiden Platten zugänglich. Durch Abtasten mit einem schmalen abgeblendeten Lichtbüschel läßt sich an dem Detektor die Stelle bester Wirksamkeit aufsuchen. Man kann so eine ziemlich gleichmäßige Empfindlichkeit längs der ganzen Kupferschicht feststellen. Eine Bestrahlung der Grenzfläche

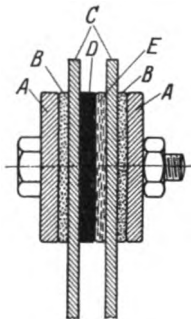


Fig. 1. Schnitt durch den Cu_2O -Detektor. A: Unterlagscheiben; B: Isoliermaterial; C: Anschlußbleche; D: Kupferplatte; E: Bleischeibe.

Kupfer-Blei ergibt keinen besonders großen Galvanometerausschlag. Es ist auch nicht nötig, die Kupferschicht in ihrer ganzen Breite zu bestrahlen. Dies erinnert an ähnliche Verhältnisse bei der lichtelektrischen Leitfähigkeit von Kristallen¹⁾, die überhaupt manche Analogien zu

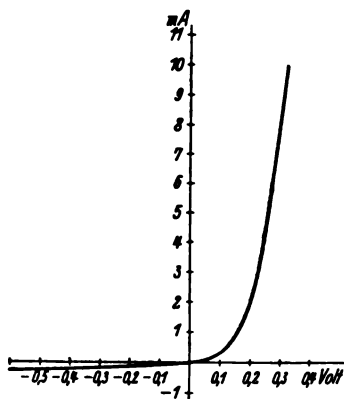


Fig. 2. Charakteristik des Cu_2O -Detektors.

diesem Effekt aufweist. Auch die Kristalleitung tritt schon ein, wenn nur ein kleiner Teil des Kristalles bestrahlt wird und insbesondere die Elektroden noch im Dunkeln liegen.

Die Größe des bei der Bestrahlung entstehenden Stromes ist in Anbetracht der geringen Bestrahlungsfläche — als welche nur die schmale Seite der Kupferplatte wirkt — und des großen Reflexionsvermögens der getroffenen Stellen ganz

¹⁾ Gudden u. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **16**, 170. 1923.

erheblich. Bei Bestrahlung mit einer 60-Watt-Lampe aus etwa 10 cm Entfernung betrug der Strom ungefähr $2 \cdot 10^{-5}$ Amp. Wie dies auch B. Lange hervorhebt, ist die Stromstärke bei kurzer Belichtung durchaus konstant und stets genau reproduzierbar.

Von besonderem Interesse sind die Beobachtungen über die Richtung des bei der Bestrahlung entstehenden lichtelektrischen Stromes und ferner der Einfluß einer Vorspannung auf seine Größe. Man könnte zunächst geneigt sein, zu vermuten, daß dieser Strom in demselben Sinn durch den Gleichrichter fließt, in dem auch ein gleichgerichteter Wechselstrom hindurchgelassen wird. Der Versuch ergibt jedoch stets, daß die Stromrichtung des lichtelektrisch erzeugten Stromes in der Sperrrichtung durch den Detektor fließt. Ebenso ist zunächst das Verhalten bei Anlegen einer Vorspannung erstaunlich. Die Aufnahme der Kennlinie eines solchen Detektors, s. Fig. 2, zeigt, daß die Stelle schärfster Krümmung bei einer Vorspannung von ungefähr 0,1 Volt liegt. Gibt man aber dem Detektor eine Vorspannung dieser Größe und Richtung, so schwächt man den lichtelektrischen Strom erheblich. Dagegen ergibt eine Vorspannung umgekehrter Richtung, die also den Arbeitspunkt des Detektors weit weg von seinem Knick in das Gebiet der Sperrichtung verschiebt, eine deutliche Verstärkung des Effektes.

Ein Cuprox-Trockengleichrichter amerikanischen Fabrikates zeigte ebenfalls den lichtelektrischen Strom bei Bestrahlung. Auch hier entsprach seine Richtung der Sperrichtung des Gleichrichters.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, im Februar 1930.

(Eingegangen 27. Februar 1930.)

Innere Gleichgewichte in den festen Phasen I.

Von A. Smits.

1. Stellt man eine gewisse Eigenschaft eines Stoffes als Funktion der Temperatur dar, so meinte Benedicks im Jahre 1912, ohne mit der Theorie der Allotropie bekannt zu sein, vier „Types of Allotropy“ aufstellen zu können, welche in Fig. 1 wiedergegeben sind.

Benedicks meinte, daß der Typus 2 vorkommen wird, wenn vor Erreichung des Umwandlungspunktes sich eine feste Lösung der zweiten Modifikation, welche bei höherer Temperatur stabil ist, in der ersten bildet. Beim Typus 3 würde sich dagegen oberhalb des Umwandlungs-

punktes eine feste Lösung von der ersten in der zweiten Modifikation bilden. Typus 4 stellt eine Kombination von 2 und 3 dar, und bei Typus 5 ist der Umwandlungspunkt verschwunden, und es besteht nur ein kontinuierlicher Übergang zwischen den an der ersten bzw. zweiten Modifikation reicheren festen Lösungen.

Verfasser zeigte schon in der Theorie der Allotropie Seite 16, daß diese verschiedenen „Types of Allotropy“¹⁾ von Benedicks sofort aus der Theorie der Allotropie abgeleitet werden können, jedoch muß dabei mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß nach dieser Theorie der eigentümliche Verlauf der Linie ab

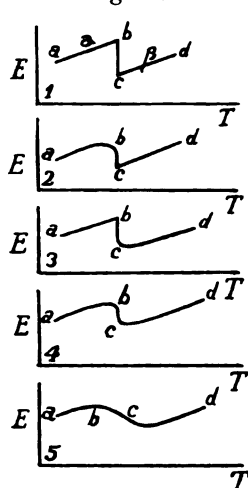


Fig. 1.

in Typus 2 dadurch erklärt werden muß, daß vor Erreichung des Umwandlungspunktes eine deutliche Verschiebung des inneren Gleichgewichts eintritt, wobei die Konzentration derjenigen Molekülarart wächst, an welcher die zweite Modifikation reicher ist als die erste.

Es ist aber unrichtig zu sagen, wie Benedicks tut, daß sich hier eine Lösung der zweiten Modifikation in der ersten bildet, denn wenn dieses der Fall wäre, so würde die feste Lösung eine binäre Mischung sein, während wir hier eben mit Erscheinungen zu tun haben, die beim unären Verhalten auftreten. — Daraus läßt sich schließen, daß hier eine Verschiebung des inneren Gleichgewichts zwischen verschiedenen Molekülararten im festen Zustande vorliegen muß.

Es sei hier daran erinnert, daß die Theorie der Allotropie alle möglichen Unterschiede von den größeren, wie bei polymeren Pseudo-Komponenten, bis zu den feinsten, welche bei Molekülen und Atomen vorkommen können, umfaßt²⁾.

In Fig. 2 sind die „Types of Allotropy“ von Benedicks im Lichte der Theorie der Allotropie betrachtet, indem von der Pseudo- T, X -Figur nur der untere Teil, d. h. das Entmischungsgebiet des festen Zustandes gezeichnet worden ist. Der Typus 1, Fig. 2, stimmt mit Typus 1 von Benedicks, Fig. 1, überein.

Die Typen 2, 3 und 4, Fig. 1, treten auf, wenn, wie die Typen 2, 3 und 4 in Fig. 2 zeigen,

die inneren Gleichgewichte in einer der beiden festen Modifikationen oder in beiden in der Umgebung des Umwandlungspunktes sich stark mit der Temperatur ändern.

Es leuchtet nämlich ein, daß jede Temperaturfunktion, die von der inneren Zusammensetzung abhängig ist, einen ähnlichen Verlauf zeigen wird, wie die Linie des inneren Gleichgewichts.

Der Typus 5 von Fig. 1 wird, wie Typus 5 von Fig. 2 zeigt, vorkommen können, wenn die Kurve des inneren Gleichgewichts durch das Gebiet einer kontinuierlichen Mischungsreihe läuft, und eine starke Verschiebung des inneren Gleichgewichts stattfindet.

Verfasser hat diese kurze Auseinandersetzung aus seinem Buch wiederholt, weil in den hier folgenden Betrachtungen daran angeknüpft werden muß.

2. Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß, wenn, wie Verfasser schon in der Theorie der Allotropie Seite 271 bemerkte, eine abnorm starke kontinuierliche Änderung einer Temperaturfunktion; wie z. B. die spezifische Wärme, gefunden wird, darin ein Hinweis für die Komplexität gelegen ist.

Zur Erläuterung sei nun darauf hingewiesen, daß, wenn die innere Gleichgewichtsverschiebung mit der Temperatur sehr gleichmäßig oder sehr gering ist, die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur für den Fall ein Umwandlungspunkt auftritt, wie in der Fig. 3 oder 3a dargestellt werden kann.

T_u gibt hier die Umwandlungstemperatur an,

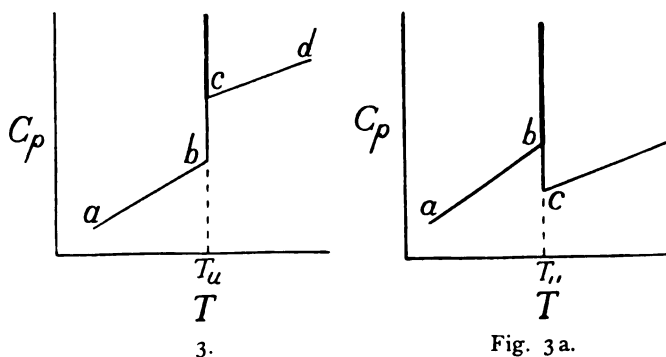


Fig. 3 a.

1) Journ. of the Iron and Steel Institute 2, 242, 1912.

2) Siehe Theorie der Allotropie Seite 2 und Proceedings Kon. Akad. Amsterdam 32, 603; 951, 1118, 1929.

wo der Wert $\frac{dQ}{dT}$ plötzlich unendlich groß wird.

— Ich ziehe vor, hier nicht von der spezifischen Wärme, sondern von dem Wert $\frac{dQ}{dT}$ zu reden, weil man hier nach der gebräuchlichen Definition im Umwandlungspunkt nicht von einer spezifischen Wärme reden kann.

Es ist einleuchtend, daß, wenn man untersuchen will, ob die spezifische Wärme unterhalb oder oberhalb des Umwandlungspunktes einen besondern Verlauf zeigt, man die Temperaturkurven bei der Bestimmung der spezifischen Wärme so wählen muß, daß sie niemals die Umwandlungstemperatur einschließen. Es ist also notwendig, daß man sich vor den definitiven Untersuchungen über die Lage des Umwandlungspunktes orientiert.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß ebenso wenig wie in einem System von zwei isomorphen Komponenten immer eine ununterbrochene Mischkristallreihe auftritt, dieses erwartet werden kann bei isomorphen Pseudokomponenten. Darum muß es nach der Theorie der Allotropie Umwandlungspunkte geben, bei denen keine Änderung in der Kristallstruktur auftritt.

Wenn wir jetzt den Fall betrachten, daß die inneren Gleichgewichte in den beiden festen Modifikationen in der Umgebung des Umwandlungspunktes sich stark mit der Temperatur ändern, welches im Typus 4 der Fig. 2 zum Ausdruck gebracht ist, so sieht man sofort ein, daß unsere Fig. 3 und 3a in Fig. 4 und Fig. 4a

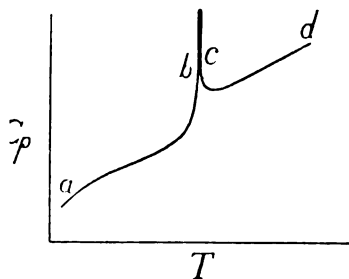


Fig. 4.

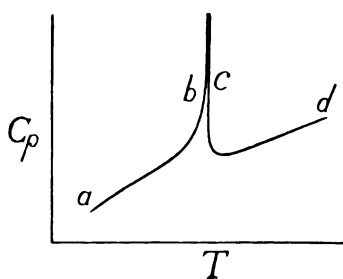


Fig. 4a.

übergehen. Typus 2 und 3 der Fig. 2 würden mit C_p, T -Figuren übereinstimmen, in welchen nur eine der zwei Kurven, entweder Cd oder ab einen normalen Verlauf haben.

Diese Figuren beziehen sich auf den Fall, daß es einen Umwandlungspunkt gibt. — Gibt es aber keinen Umwandlungspunkt und ist das einzige Eigentümliche, daß das innere Gleichgewicht sich in einem gewissen Temperaturtrajekte abnormal stark, aber kontinuierlich mit der Temperatur verschiebt, wie in Typus 5 von Fig. 2 angegeben ist, so ist die C_p, T -Figur

eine kontinuierliche Kurve mit einem Maximum wie hier unten in Fig. 5 gezeichnet worden ist.

Es gibt nun einige neuere Untersuchungen über spezifische Wärme, welche so ausgeführt sind, daß die Resultate eindeutig auf eine starke Verschiebung des inneren Gleichgewichts unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes hinweisen. — In dieser Beziehung sei in erster

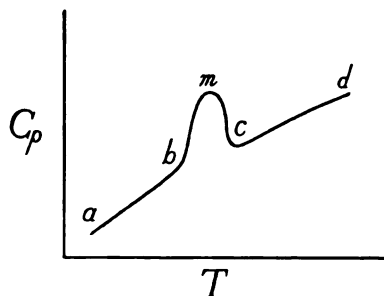


Fig. 5.

Linie auf Untersuchungen von Simon und von Simon und Simson über die spezifische Wärme der Ammoniumhaloide hingewiesen.

Anlaß zu diesen Untersuchungen war das Studium Ewalds (Ann. d. Phys. **44**, 1213, 1914) über die spezifische Wärme der Ammoniumsalze zwischen -78°C und 0°C . Er zeigte, daß Ammoniumchlorid, -Jodid und -Sulfat zwischen -78° und 0°C eine größere mittlere spezifische Wärme besitzen, als zwischen 0° und $+55^\circ \text{C}$.

Bei Ammoniumbromid und Ammoniumnitrat wurde nicht dieselbe Erscheinung gefunden, aber er meinte doch konstatieren zu können, daß der Abfall der spezifischen Wärme in diesem Gebiete $-78^\circ - 0^\circ \text{C}$ schwächer war, als bei höheren Temperaturen. Weil er weiter mit dem Dilatometer keine Unstetigkeiten im Ausdehnungskoeffizienten finden konnte, meinte er, daß hier die beobachteten Erscheinungen nicht einem Umwandlungspunkt, sondern einer intramolekularen Umwandlung zugeschrieben werden müssen.

Simon (Ann. d. Phys. **68**, 241, 1922) bestimmte mit dem Vakuumkalorimeter die wahren spezifischen Wärmen des Ammoniumchlorids von tiefen Temperaturen an und fand bis 80°abs. eine Analogie mit Natriumchlorid. Darauf folgte bis etwa 220°abs. ein anomaler Anstieg, der zwischen 220° und $242,6^\circ \text{abs.}$ noch viel stärker wurde, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist. Dann fällt die spezifische Wärme wieder, erreicht bei ungefähr 260° einen Minimumwert und steigt dann wieder langsam an.

Auf der C_p -Achse ist die Molekularwärme angegeben. Simon schließt aus diesem Verhalten des Ammoniumchlorids, daß bis zu 80° die Schwingungen innerhalb des Ammoniumradikals vollkommen abgestorben sind und das

ganze Radikal wie ein Atom schwingt. Das stärkere Ansteigen der spezifischen Wärme oberhalb 80° abs. wird nach Simon durch das Einsetzen der Schwingungen im Radikal hervorgerufen, doch bald wird dieses Ansteigen noch durch einen übernormalen Anstieg überlagert. Er schließt, daß man hier mit einer Umwandlung

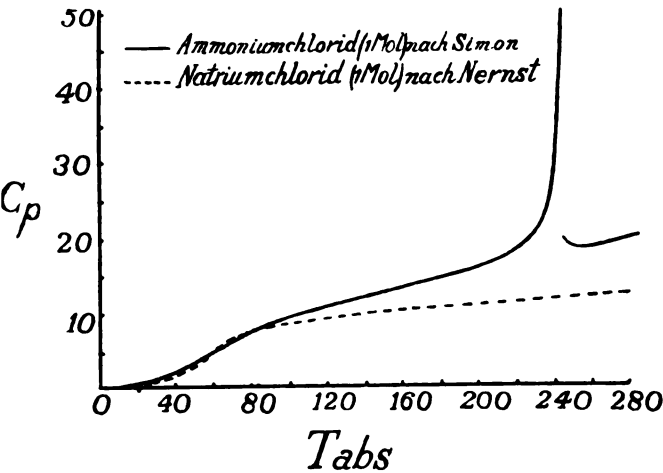


Fig. 6.

zu tun hat, die sich auf ein großes Temperaturintervall verteilt. Von einer eigentlichen Umwandlungstemperatur, meint er, kann man nicht reden, höchstens könnte man als solche die Temperatur bezeichnen, bei der die Umwandlung beendigt ist, 243° . — Simon weist in dieser Abhandlung darauf hin, daß die Möglichkeit besteht, daß viele der bekannten Umwandlungen in derselben Art wie bei Ammoniumchlorid vor sich gehen, weil bei vielen Umwandlungen andere physikalische Größen, wie z. B. das Brechungsvermögen, sich in derselben Art ändern, wie hier bei der spezifischen Wärme des Ammoniumchlorids gefunden ist. (Mietzel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **116**, 71, 1921) und Rinne, Die Kristalle als Vorbilder feinbaulichen Wesens der Materie, Berlin (1921) S. 86).

Simon, Simson und Ruhemann haben später (Zeitschr. f. phys. Chem. **129**, 339) nicht nur die wahren spezifischen Wärmen des Ammoniumchlorids nochmals bestimmt, sondern dabei auch die andern Ammoniumhalogenide von etwa -70° bis zu Zimmertemperatur in derselben Richtung studiert.

Die Resultate sind in Fig. 7 angegeben.

Aus den Figuren für NH_4Cl , NH_4Br und NH_4J geht also deutlich hervor, daß Maxima gefunden wurden, welche meiner Meinung nach die Stelle angeben, wo $\frac{dQ}{dT} = \infty$. Diese Stelle liegt bzw. bei den Temperaturen $242,6^{\circ}$ abs., 235° und $230,5^{\circ}$.

In Zusammenhang mit unseren Betrachtungen unter 2 geht hervor, daß diejenigen Bestimmungen am meisten interessant sind, welche bis dicht in der Umgebung dieser hier genannten Temperatur ausgeführt sind, aber in solcher Weise, daß die Temperaturtrajekte, über welche die spezifische Wärme gemessen wurde, niemals die mit den Maximumwerten der gefundenen spezifischen Wärmen übereinstimmenden Temperaturen enthalten. Aus den gegebenen Zahlen ist nicht abzuleiten, welche Resultate auszuschalten sind, um die interessantesten übrig zu behalten, aber wenn man die hier folgende, NH_4Cl betreffende Tabelle von Simon, Simson und Ruhemann übersieht, und man schließt die Bestimmungen von $241,7^{\circ}$ bis zu $243,2^{\circ}$ aus, weil hier

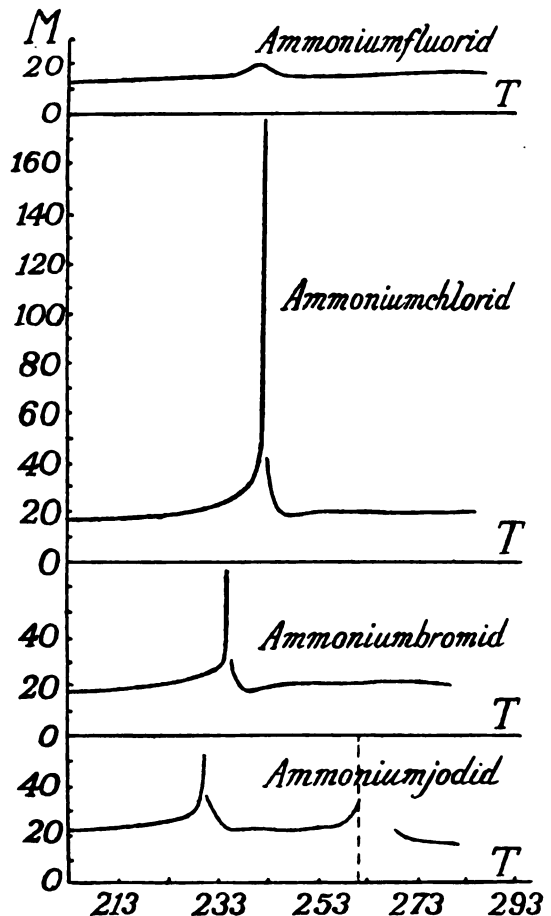


Fig. 7.

das gemessene Temperaturtrajekt wahrscheinlich die Temperatur $242,6^{\circ}$ enthielt, so sieht man doch, daß hier etwas Besonderes vorliegt, weil die Molekularwärme in dem Temperaturtrajekt $204-241^{\circ}$ abnormal stark ansteigt, in immer rascherem Tempo, und daß von 244° bis zu 276° die Molekularwärme anfangs ziemlich stark ab-

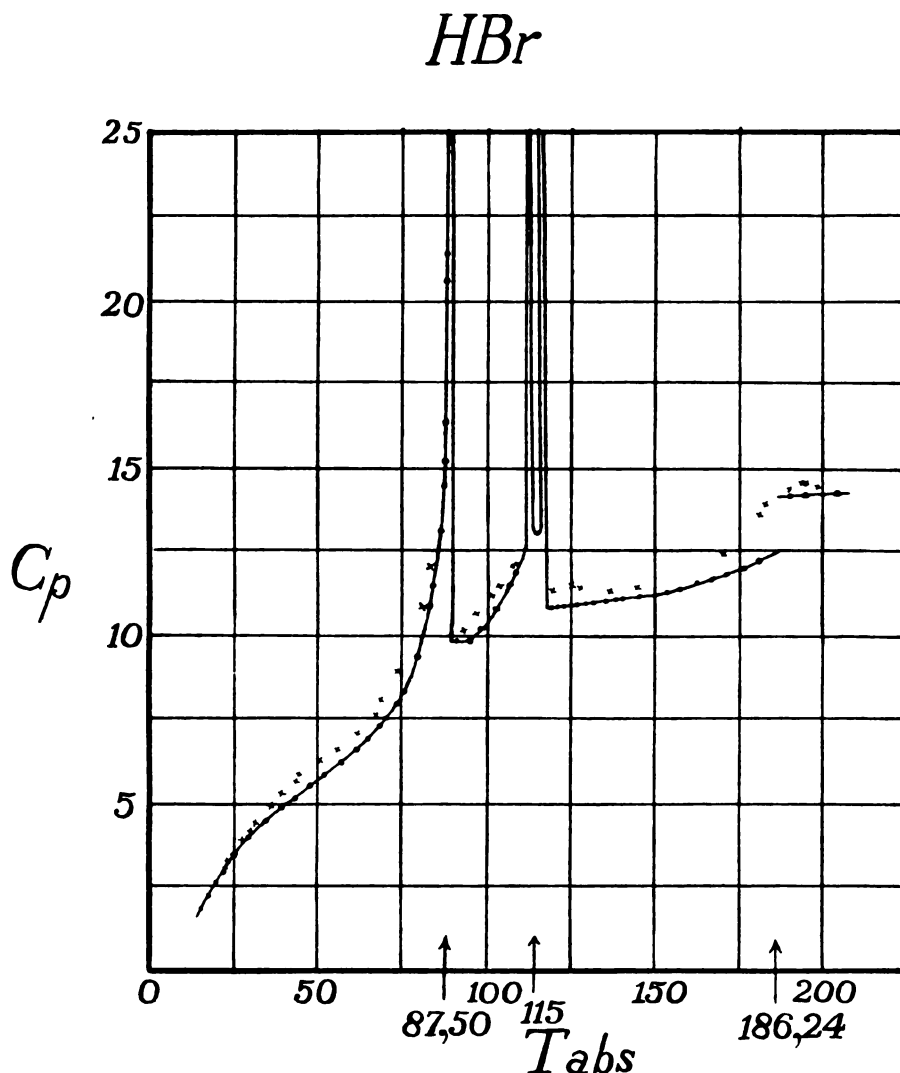


Fig. 8.

nimmt, um später wieder langsam anzusteigen. Dasselbe gilt auch für Ammoniumbromid und bei Ammoniumjodid wiederholt sich diese Er-

NH_4Cl .

T_{ABS}	C_p	T_{ABS}	C_p
204°	16,71	241,7	43,10
207,4	16,81	242,5	122,52
210,3	17,06	242,6	177,36
212,8	17,54	243,2	41,72
215,7	17,92	243,9	25,44
221,3	18,70	247,0	18,76
224,4	20,05	249,7	19,60
227,5	20,49	252,4	19,80
230,4	21,56	255,0	19,78
233,5	22,51	259,3	19,74
236,2	25,40	265,0	19,55
238,8	28,38	270,4	19,55
240,8	34,90	275,6	19,60

scheinung noch einmal. Man sieht sofort ein, daß dieses Verhalten darauf hinweist, daß die festen Phasen dieser Salze komplex sind, d. h. aus verschiedenen Molekülarten bestehen, und daß das innere Gleichgewicht sich unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes stark mit der Temperatur verschiebt, wie in Typus 4, Fig. 2 angegeben wurde.

Verfasser ist also mit den Auffassungen von Simon, Simson und Ruhemann nicht ganz einverstanden.

Die Maxima in der Molekularwärme geben nämlich nach Verfasser die Stelle an, wo $\frac{dQ}{dT} = \infty$.

Sie geben also die Lage der Umwandlungspunkte, welche für NH_4Cl und NH_4Br bei 242,6° bzw. 235° abs. liegen, während die zwei Maxima, welche bei NH_4J gefunden sind, auf zwei Um-

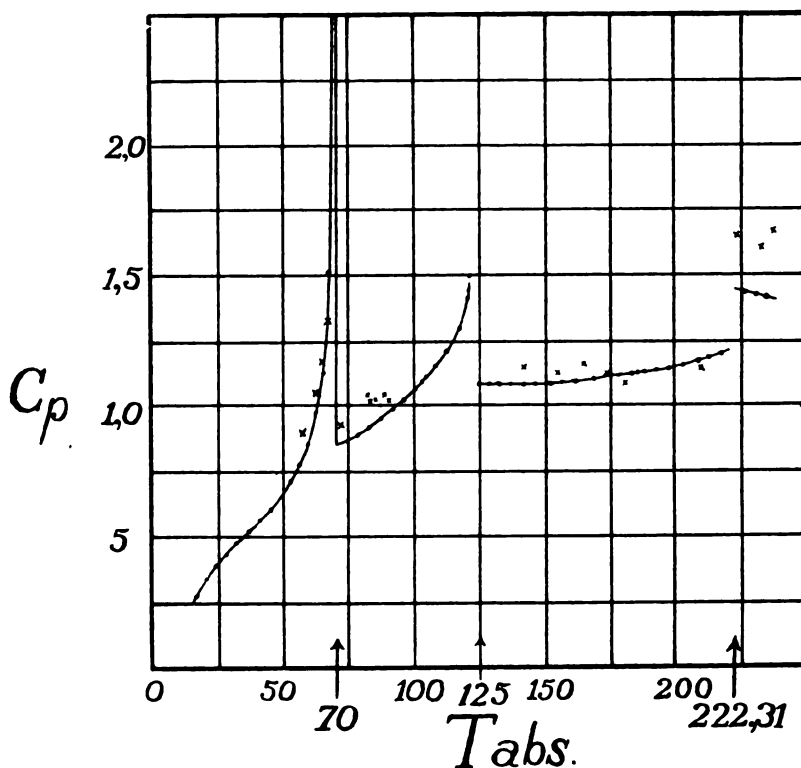
HJ 

Fig. 9.

wandlungspunkte hinweisen, welche bei 230,5 und 260,5° abs. gelegen sind.

Simon und Simson (Naturwissenschaften **14**, 880, 1926) fanden, daß bei NH_4Cl keine Änderung der Kristallstruktur auftritt, aber, wie schon unter 2 gesagt, ist eine solche Änderung auch nicht notwendig mit dem Auftreten eines Umwandlungspunktes verbunden und man kann selbst erwarten, daß sich dieses Verhalten manchmal zeigen wird. — Bei Ammoniumfluorid wurde eine C_p, T -Kurve gefunden, aus welcher, wenn sie in der Tat kontinuierlich ist, eine vollkommen kontinuierliche Verschiebung des inneren Gleichgewichts folgt und dieser Fall würde dann mit dem Typus 4 von Fig. 3 übereinstimmen¹⁾.

An dieser Stelle können wir noch nicht auf die Verschiedenheit zwischen den Molekülarten, welche man hier bei den Ammoniumsalzen wird annehmen müssen, eingehen.

Die genaue Bestimmung der spezifischen Wärme, welche bei dem Ammoniumsalze solche

interessanten Resultate lieferte, hat in der letzten Zeit auch in anderen Fällen ähnliche Ergebnisse gegeben. So fanden Eucken und Karwat (Zeitschr. f. Phys. Chem. **112**, 467, 1924) und später Giauque und Wiebe (J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2193, 1928; **51**, 1441, 1929) einen sehr interessanten Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur bei HBr und HJ , was sich aus den hier oben wiedergegebenen Fig. 8 und 9 aus der Publikation von Giauque und Wiebe ergibt.

Eucken und Karwat sagen in Zusammenhang mit diesen Resultaten folgendes: „Eine Schwierigkeit lag nur bei dem tieferen Umwandlungspunkte des Bromwasserstoffs vor, in dem die Molwärme hier einen sehr starken, bereits etwa 15° unterhalb des Umwandlungspunktes beginnenden Anstieg der Molwärmen zeigt. Die Molwärmen erreichen hier dicht unterhalb des Umwandlungspunktes recht beträchtliche Werte; ein diskontinuierlicher Einsatz der Umwandlung ist überhaupt nicht zu erkennen, sondern es scheint, als ob sich die Umwandlung über ein größeres Temperaturintervall erstreckte. Die gleiche interessante („mit dem Gibbs'schen Phasengesetz nicht ohne weiteres vereinbare“) Erscheinung

¹⁾ Es wird vorkommen, speziell wenn die Umwandlungswärme klein ist, daß es große Schwierigkeiten gibt, zwischen den Fällen 4 und 5 zu entscheiden.

nung wurde bereits von Simon am NH_4Cl beobachtet und dort eingehend diskutiert.“

Giauque und Wiebe schreiben: „The three high maxima found with HJ indicate gradual transitions of the type observed by Simon in the gas of ammoniumchloride“.

„It seems plausible that such transitions may be due to internal changes in the molecule structure, as has been suggested by Simon and Simson.“

Ob hier bei ungefähr 115° in der Tat zwei Maxima dicht hinter einander auftreten, wie Giauque und Wiebe betonen, ist möglich, aber noch nicht genügend geprüft.

In bezug auf die Resultate mit HJ sagen Giauque und Wiebe folgendes: „The results

bekannt zu sein, eine Erklärung suchen, welche schon 1910 mittels der Theorie der Allotropie gegeben wurde.

Auch in einer vor kurzem erschienenen Abhandlung von Clusius (Zeitschr. f. phys. Chem. B 3, 41, 1929) über die spezifische Wärme kondensierter Gase werden u. a. Resultate Methan betreffend mitgeteilt, welche, wie sich aus nebenstehender Fig. 10 ergibt, den hier besprochenen Fällen vollkommen anzuschließen scheinen.

Es ist zu bedauern, daß aus diesen Abhandlungen wieder nicht zu entnehmen ist, ob dicht unter dem Umwandlungspunkte die Temperaturtrajekte, über welche die spezifische Wärme gemessen wurde, niemals die mit dem Maximum übereinstimmende Temperatur enthielten.

Abgesehen hiervon aber ist es doch wahrscheinlich, daß auch hier unterhalb des Umwandlungspunktes eine ziemlich starke Verschiebung des inneren Gleichgewichts in Erscheinung tritt. Im Gegensatz zu der viel verbreiteten Meinung wird, wie ich schon bemerkte, eine Umwandlung sicherlich nicht immer mit einer Kristallstrukturänderung verbunden sein, so daß aus einem Fehlen dieser Änderung nicht geschlossen werden darf, daß ein Umwandlungspunkt nicht besteht. Das Besondere, das gefunden worden ist, liegt auch nicht im Umwandlungspunkt, sondern vor oder nach diesem Punkt und deshalb habe ich auch absichtlich darauf hingewiesen, daß bei den definitiven Bestimmungen der spezifischen Wärmen das Temperaturtrajekt niemals die Temperatur des Umwandlungspunktes enthalten darf.

Aus den hier betrachteten Beispielen folgt, daß das Studium der spezifischen Wärme der festen Phasen von Ammoniumhaloiden, von HBr , HJ und von CH_4 zu dem Resultat geführt hat, daß diese festen Phasen komplex sind, d. h. aus verschiedenen Molekülarten bestehen, wobei der Ausdruck „verschiedene Molekülarten“, wie schon bemerkt¹⁾, möglichst breit aufgefaßt werden muß.

1) l. c.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, 21. Januar 1930.

(Eingegangen 11. Februar 1930.)

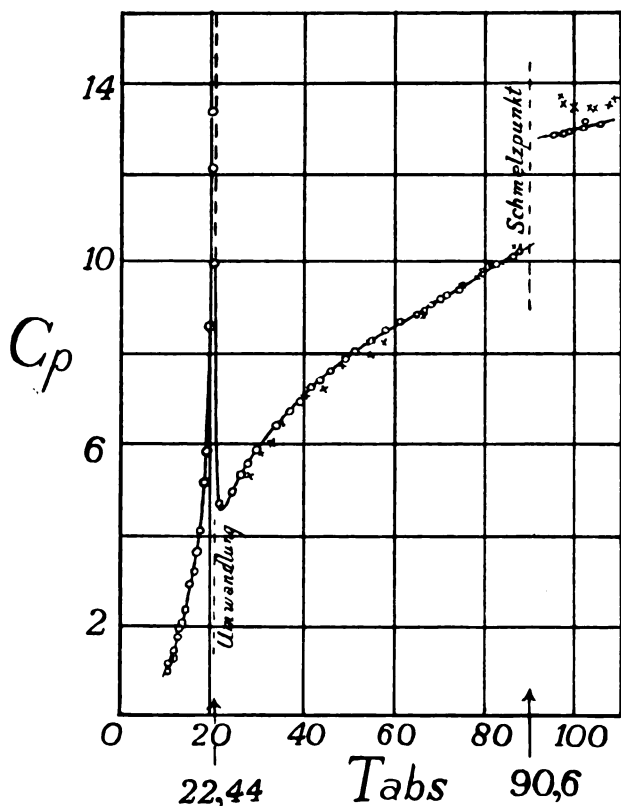


Fig. 10.

suggest the following possibility: the transition starts as a changing thermal equilibrium between energy states of the Hydrogen iodide molecules, both in the same crystal lattice, but when a sufficient concentration of the higher energy state has been reached, the system becomes unstable and changes to a new crystalline form.“

Diese Äußerungen, speziell diejenigen von Giauque und Wiebe zeigen mit großer Klarheit, daß sie, ohne mit der Theorie der Allotropie

Über eine neue Deutung des Michelson-Phänomens.

Von R. Orthner.

Die Physik nimmt bekanntlich jenseits der Sinnenwelt noch eine zweite, reale Welt an, in welcher sich alle physikalischen Vorgänge abspielen. Was wir von denselben bemerken, ist der Eindruck, den diese wirklichen Vorgänge in unseren Sinnesorganen hervorrufen. In einer meiner früheren Arbeiten habe ich statt der beiden Ausdrücke „Sinnenwelt“ und „reale Welt“ die Bezeichnungen „physiologische“ und „physikalische“ Welt gebraucht, um dadurch das Mißverständnis zu vermeiden als ob die Sinnenwelt nicht real wäre. In der Tat ist jene ebenso real wie diese, aber ihre Realität besteht nur in Sinesindrücken, sie ist eine physiologische, wogegen die reale Welt auch unabhängig von unserem Körper existiert, d. h. physikalisch real ist. Wenn wir eine durch ein Sinnesorgan wahrgenommene Erscheinung erklären wollen, so ersetzen wir sie durch einen angenommenen physikalischen Vorgang, der in der Regel auch nicht eine Spur von jener Erscheinung aufweist, zu deren Deutung er ersonnen worden ist. Wir führen z. B. statt der Empfindung „Farbe“ die Vorstellung einer Wellenlänge, statt der Empfindung „Temperatur“ die Vorstellung einer Molekularbewegung ein usw. So verfährt man mit allen Bestandteilen der physiologischen Welt, nur bei zwei derselben macht man eine Ausnahme, nämlich bei Raum und Zeit. Diese werden unverändert in die physikalische Welt übernommen, d. h. man nimmt als selbstverständlich an, daß sie nicht nur physiologisch, sondern auch physikalisch real seien. Nun ist die Raumzeit-Vorstellung genau so subjektiver Art wie die Temperatur- und Farben-Empfindung und es ist daher nicht einzusehen, warum man ihnen die erwähnte Sonderstellung zuweisen soll. Die Annahme, daß Raum und Zeit unverändert auch in der physikalischen Welt existieren, ist eine Hypothese, deren Willkür dadurch nicht verringert wird, daß sie bisher wohl stets festgehalten worden ist. Lassen wir sie fallen, so erhalten wir, wie sich zeigen wird, eine überraschend einfache Deutung des scheinbar so rätselhaften Michelson-Phänomens. Hierbei ist es nicht einmal nötig, den Zeitbegriff auszuschalten, es genügt, wenn wir dies bezüglich des Raumbegriffes tun.

Wie erwähnt, wird in der physikalischen Welt die Empfindung „Temperatur“ durch eine Molekularbewegung, die Empfindung „Farbe“ durch eine Wellenlänge ersetzt. In ähnlicher Art ersetzen wir die räumliche Entfernung zweier Körper, die wir mit S bezeichnen wollen, durch eine physikalische Größe Θ . Wie eine Molekular-

bewegung als Temperatur, eine Wellenlänge als Farbe zur sinnlichen Wahrnehmung gelangt, genau so kommt nach dieser Auffassung die Größe Θ als räumliche Entfernung zweier Körper zur anschaulichen Vorstellung. Mit der Größe Θ verbinden wir freilich nicht, wie hinsichtlich der beiden anderen Größen die Annahme eines bestimmten physikalischen Vorgangs, sondern ihre Beschaffenheit ist vorläufig vollkommen dunkel. Nur das eine nehmen wir an, daß sie nicht räumlicher Natur ist. Demgemäß gibt es jenseits der sinnlichen Wahrnehmung auch keine Bewegung; was uns als Relativbewegung zweier Körper erscheint, ist in Wirklichkeit die zeitliche Änderung von Θ . Wie wir sehen werden, ist es zur Deutung des Michelson-Phänomens nicht nötig, sich über die Beschaffenheit dieser Größe konkrete Vorstellungen zu bilden; auch ohne solche ergibt sich eine zwanglose Interpretation der empirischen Daten.

Die Maßzahlen von Θ und S seien ϑ und s . Da S jeweils von Θ hervorgerufen wird, so nimmt s den Wert 0 an, wenn ϑ verschwindet und beide stehen in funktioneller Abhängigkeit voneinander:

$$\vartheta = f(s) \quad (1)$$

da wir ferner, wie erwähnt, über die Beschaffenheit von Θ keinerlei Annahmen zu machen brauchen, können wir der Einfachheit halber seiner Maßzahl jenen numerischen Wert beilegen, welchen die Maßzahl von S aufweist, und daher schreiben:

$$\vartheta = s. \quad (2)$$

In der untenstehenden Figur bedeuten L_1 , L_2 und L_3 drei Lichtquellen, neben denen Beobachter stehen, die mit genau eingestellten Uhren den

$$\begin{array}{cccccc} L_1 & & L'_2 & L_2 & & L'_3 & L_3 \\ \times & & \times & \times & & \times & \times \end{array}$$

Figur.

Zeitpunkt der Aussendung und des Eintreffens der Lichtsignale kontrollieren. L_1 betrachten wir als ruhend, wogegen L_2 und L_3 sich ohne ihre gegenseitige Entfernung zu ändern mit der konstanten Geschwindigkeit v nach rechts bewegen. Am Beginne des Vorgangs, im Augenblick $\tau = 0$, fällt L_2 mit L_1 zusammen; in diesem Moment beginnt L_2 seine Bewegung und kommt nach τ' Sekunden im Punkte L'_2 an. Bei diesem Eintreffen sendet es ein Lichtsignal aus, das bis zur Erreichung von L_3 die „Übertragungszeit“ von t Sekunden benötigt, während welcher sich die zweite Lichtquelle von L'_2 bis L_2 weiter bewegt; den Punkt L_2 erreicht sie im Zeitpunkt τ vom Beginn des Vorgangs an gerechnet. Es ist demnach

$$\tau = \tau' + t. \quad (3)$$

Dies ist jener physikalische Vorgang, der dem Michelson-Versuch zugrunde liegt. Bei demselben behalten ja ebenfalls Lichtquelle und Beobachter ihre Distanz bei und entfernen sich mit bestimmter Geschwindigkeit von einem in der Verlängerung ihrer Verbindungslinie liegenden Fixstern, den wir der Einfachheit halber als ruhend betrachten können. Da die Lichtwelle nicht nur die Strecke $L_2 L_3$, sondern vorher noch $L'_2 L_2$ überstreicht, müßte bei wachsendem v entweder die Übertragungszeit oder die Lichtgeschwindigkeit wachsen. Beides ist nicht der Fall. Die Translationsgeschwindigkeit geht erwiesenermaßen nicht in die Lichtgeschwindigkeit ein und trotzdem erfolgt, wie Michelson durch sein Experiment gezeigt hat, die Ausbreitung des Lichtes auch für den mitbewegten Beobachter in Kugelwellen mit der Geschwindigkeit $c = 300\,000$ km/sec. Die scheinbare Rätselhaftigkeit dieser Tatsache rührt jedoch ausschließlich davon her, daß man für gewöhnlich die räumlichen Entfernungen und deren Veränderungen als reale Bestandteile des Phänomens betrachtet und in die Erklärung einzubeziehen versucht, während sie in Wirklichkeit nur die subjektive Seite eines Vorganges darstellen, der sich jenseits der sinnlichen Wahrnehmung abspielt. Daher verschwindet dieser Widerspruch sofort, wenn wir zur neuen Deutungsart übergehen.

In derselben bedeuten

$$L_1 L_2 L_3$$

die drei Lichtquellen. Im folgenden versehe ich alle Größen, die sich auf L_1 und L_2 beziehen, mit dem Index 12, wenn L_2 und L_3 gemeint sind, mit 23 und wenn es sich um L_1 und L_3 handelt, mit 13. Bezieht sich das betreffende Symbol auf je zwei beliebige Lichtquellen, so schreibe ich es ohne Index an. Daß die Lichtquellen uns als räumlich getrennt erscheinen, rührt von dem Vorhandensein zweier Größen Θ_{12} und Θ_{23} her; die erstere gelangt als Strecke $L_1 L_2$, die letztere als $L_2 L_3$ zur anschaulichen Vorstellung. Die Maßzahlen dieser Größen sind ϑ_{12} und ϑ_{23} . Wir ersetzen die Relativgeschwindigkeit zweier Lichtquellen v , durch μ , den „Veränderungskoeffizienten“ derselben. Diesen Namen wähle ich deshalb, weil die Geschwindigkeit, mit der sich die beiden Lichtquellen einander nähern oder voneinander entfernen, dem Beobachter durch die Änderung ihrer scheinbaren Lichtstärke erkennbar wird. Die Zahl q , der „Übertragungskoeffizient“ des Signals, soll die Lichtgeschwindigkeit c symbolisieren.

So lange die beiden Θ ihre Größe beibehalten, gilt

$$\vartheta_{13} = \vartheta_{12} + \vartheta_{23}. \quad (4)$$

Ferner ist

$$\mu = v \quad (5)$$

$$q = c \quad (6)$$

$$\vartheta = \mu \cdot \tau = q \cdot t. \quad (7)$$

Formel (2) sowie die Ausdrücke (4) bis (7) bedeuten demnach nur, daß die von der Raum-Zeit-Physik gelieferten Größen durch andere, nämlich durch solche Symbole ersetzt werden, denen die gewohnten Vorstellungen von räumlichen Entfernungen bzw. Geschwindigkeiten nicht anhaften.

Im Augenblick $\tau = 0$ ist auch $\vartheta_{12} = 0$ und wächst dann bis zum Werte ϑ'_{12} an, den es im Moment τ' erreicht. Wenn an diesem Zeitpunkt von der zweiten Lichtquelle ein Signal ausgesandt wird, das nach t Sekunden in L_3 eintrifft, so wäre nach der klassischen Raumzeitvorstellung die Entfernung zwischen L_1 und L_3 durch die Summe der beiden Strecken $L_1 L_2$ und $L_2 L_3$ gegeben. Die Strecke $L_1 L_2$ ist jener Weg, den die Lichtquelle L_2 nach τ Sekunden zurückgelegt hat. Dies bedeutet, daß in Gleichung (4) jener Wert von ϑ_{12} eingesetzt werden müßte, den dieses im Augenblick des Eintreffens des Lichtsignals in L_3 aufweist. In der neuen Deutungsart jedoch zwingt uns nichts, uns diese ausschließlich von der Raumzeitvorstellung suggerierte Forderung zu eigen zu machen. Wir müssen uns vielmehr fragen, welchen Wert wir in die Gleichung (4) einsetzen sollen, jenen, den ϑ_{12} im Augenblick τ' oder jenen, den es im Moment τ aufweist oder vielleicht gar einen dazwischen liegenden Wert. Im Zeitpunkt τ' wird das Signal von L_2 ausgesendet. In diesem Augenblick hat die Maßzahl von Θ_{12} den Wert ϑ'_{12} . Es ist nun sicherlich eine höchst naheliegende Annahme, daß dies jener Wert ist, den wir in Gleichung (4) einsetzen müssen. Denn von diesem Augenblick an läuft ja das Lichtsignal und es ist daher durchaus wahrscheinlich, daß sich ϑ_{23} zu ϑ'_{12} addiert, nicht zu irgendeinem größeren Wert, den Θ_{12} bei Aussendung des Signals noch gar nicht aufweist. Machen wir diese Annahme, so folgt

$$\vartheta_{13} = \mu_{12} \cdot \tau' + q \cdot t. \quad (8)$$

Dieser Ausdruck gibt das Ergebnis des Michelson-Versuches richtig wieder. Führen wir nämlich die Symbole der Raumzeitvorstellung ein, so ergibt sich

$$s_{13} = v_{12} \cdot \tau' + c \cdot t. \quad (9)$$

Dies bedeutet, daß die Lichtausbreitung auch von einer bewegten Lichtquelle aus in Kugelwellen mit der Geschwindigkeit c erfolgt, trotzdem die Translationsgeschwindigkeit keineswegs in die Lichtgeschwindigkeit eingeht. Der wirkliche, physikalische Vorgang spielt sich eben zwischen ϑ , μ und q , nicht zwischen s , v und c ab und ist so beschaffen, daß die nach τ Sekunden erreichte Entfernung der beiden Lichtquellen L_1 und L_3 nicht durch die Strecke $L_1 L_3$ sondern durch $L_1 L'_3$ gegeben ist.

Wir nehmen nun an, die beiden Lichtquellen L_2 und L_3 befänden sich im Augenblick $\tau = 0$ in unmittelbarer Nähe von L_1 und bewegten sich von diesem Moment an mit verschiedenen Relativgeschwindigkeiten v_{12} bzw. v_{23} nach rechts. Nach Gleichung (7) ist

$$\iota'_{23} = \frac{\mu'_{23}}{\varrho} \cdot \tau. \quad (10)$$

dies in (3) eingesetzt gibt

$$\tau' = \tau \left(1 - \frac{\mu'_{23}}{\varrho} \right) \quad (11)$$

daraus folgt nach (8) und (7):

$$\vartheta_{13} = \mu_{12} \cdot \tau \left(1 - \frac{\mu'_{23}}{\varrho} \right) + \mu_{23} \cdot \tau \quad (12)$$

dividieren wir beide Seiten durch τ so folgt

$$\mu_{13} = \mu_{12} + \mu_{23} - \frac{\mu_{12} \cdot \mu_{23}}{\varrho} \quad (13)$$

und, wenn wir zu den räumlichen Symbolen zurückkehren

$$v_{13} = v_{12} + v_{23} - \frac{v_{12} \cdot v_{23}}{c}. \quad (14)$$

Wächst v_{23} bis zur Lichtgeschwindigkeit an, so ist $v_{13} = c$.

Das Einsteinsche Additionstheorem gibt, wie bekannt, den gleichen Wert und die Richtigkeit desselben ist durch alle Beobachtungen bestätigt worden, die man an bewegten Körpern gemacht hat, von denen optisch-elektrische Erscheinungen ausgehen. Diese Übereinstimmung, die von jeher als die stärkste Stütze der Relativitätstheorie betrachtet worden ist, bestätigt demnach auch die Richtigkeit der obigen Ausführungen. In einer in Ausarbeitung befindlichen Schrift „Wesen und Wahrheitswert der physikalischen Beweisführung“ werde ich weitere Gründe für diese Richtigkeit angeben¹⁾.

Gleichung (14) kann man auch schreiben:

$$v_{13} = v_{12} + v_{23} \left(1 - \frac{v_{12}}{c} \right). \quad (15)$$

Das zweite Glied des rechts vom Gleichheitszeichen stehenden Synoms zeigt, daß sich die Relativgeschwindigkeit v_{23} der beiden Lichtquellen L_2 und L_3 nicht mit ihrem vollen Wert auf v_{13} überträgt, sondern mit einem Betrag, der im Verhältnis $1 : \left(1 - \frac{v_{12}}{c} \right)$ kleiner ist. Nun nimmt dieser

1) In derselben leite ich ferner teils durch Interpretation der Ansatzgleichung (8), teils durch Einsetzen von Zahlenwerten in (14) folgende experimentell festgestellten Tatsachen ab: 1. das Fehlschlagen aller Versuche, einen Ätherwind nachzuweisen; 2. das Dopplersche Prinzip; 3. die quantitativen Zusammenhänge bei Mitführung des Lichtes durch ein bewegtes Medium; 4. die (scheinbare) Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit nach der Formel $m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$.

Klammerausdruck für $v_{12} = c$ den Wert Null an, d. h. wenn man eine beliebig große Geschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit addiert, so kommt dadurch immer wieder die Lichtgeschwindigkeit heraus. Auch hier kommen wir demnach zu demselben Ergebnis wie die Relativitätstheorie, aber es ist in der neuen Deutungsart nicht mehr rätselhaft, denn es wird ja nicht s_{23} zu s_{12} , sondern ϑ_{23} zu ϑ'_{12} addiert und s_{13} nimmt jenen Wert an, den ihm ϑ'_{13} auf Grund seiner Eigenschaften zuweist.

(Eingegangen 26. Januar 1930.)

Zur Mechanik der Kontinentverschiebungen.

Von P. Stephan.

Durch eine große Menge geologischer, klimatologischer und anderer Argumente hat A. Wegener seiner ursprünglichen Hypothese der Kontinentverschiebung nach Westen¹⁾ einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gegeben. Dagegen sind über die mechanischen Ursachen dieser Verschiebung bisher nur wenig befriedigende Annahmen und noch weniger Rechnungen bekannt geworden.

Gewöhnlich wird davon ausgegangen²⁾, daß die Kontinente sich mit einer Geschwindigkeit v in der Nord-Süd-Richtung nach dem Äquator hinbewegen. In Verbindung mit der Winkelgeschwindigkeit ω der Erddrehung ergibt sich dann die Coriolis-Beschleunigung $p = 2\bar{v}\omega$ senkrecht zur Richtung von $\bar{v}$, worin letzteres die Projektion der Verschiebungsgeschwindigkeit v im Meridian auf den senkrecht zur Drehachse stehenden Radius angibt. Sie ist selbstverständlich ein verschwindend kleiner Wert, selbst wenn man für v einen Betrag von einigen Dekametern im Jahr ansetzen wollte. Ebenso ist $\omega = \frac{2\pi}{86164}$

$= \frac{1}{13713,5 \text{ sec}}$ ein sehr kleiner Wert, so daß das doppelte Produkt eine kleine Größe zweiter Ordnung wird, die gegenüber den der Verschiebung entgegenwirkenden Widerständen (s. u.) ganz bedeutungslos ist. Die Coriolis-Beschleunigung kommt demnach als Erklärung für die Westdrift nicht in Frage³⁾.

1) Erste Veröffentlichung: A. Wegener, die Entstehung der Kontinente, Petermanns Mitt. 1912; spätere A. Wegener, die Entstehung der Kontinente und Ozeane. Braunschweig, Vieweg. 1. Aufl., 1915; 2. Aufl., 1920; 3. Aufl., 1922; 4. Aufl., 1928.

2) W. Köppen, Petermanns Mitt. 1921; Auszüge bei A. Wegener, 3. u. 4. Aufl.

3) W. Schweydar, Zeitschr. d. Ges. f. Erdk. 120. 9121.

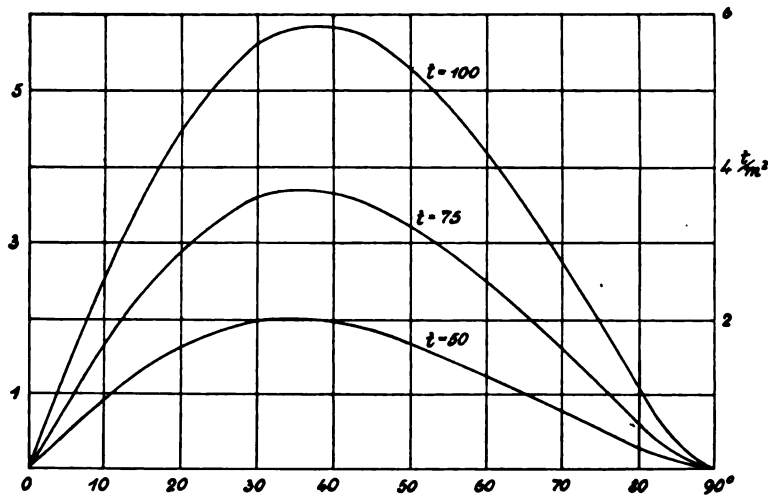


Fig. 3.

Da Epstein einige Vereinfachungen vorweg vorgenommen hatte, so weicht sein Ergebnis etwas von dem hier berechneten ab.

Die Stelle des Größtwertes von P' erhält man aus $\frac{dP'}{d\varphi} = 0$. Es ergibt sich dafür

$$\cos 2\varphi_{\max} = -\frac{1}{4} \left(1 + \frac{t}{R_2 g} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{16} \left(1 + \frac{t}{R_2 g} \right)^2 + \frac{1}{2}}.$$

Mit $R_2 g = 21,3$ km errechnet sich hieraus für

$$\begin{array}{ccc} t = 50 & 75 & 100 \text{ km} \\ \varphi' = 37\frac{1}{2}^\circ & 39^\circ 5' & 39^\circ 40'. \end{array}$$

Setzt man jetzt $m = F \cdot dt \cdot \frac{\gamma}{g}$, worin bedeutet F die Grundfläche einer Massensäule, γ ihr Einheitsgewicht $2,9 \text{ t/m}^3$, g die durchschnittliche Erdbeschleunigung, so erhält man die bei der Tiefe t in der Grundfläche F auftretende Schubspannung zu

$$\tau = \int_0^t \frac{dP'}{F} \quad (7)$$

$$= \frac{\gamma}{g} \omega^2 (1 + 2g) \sin 2\varphi \cdot t \cdot \left(\frac{t}{4} + R_2 g \cos^2 \varphi \right).$$

Den Verlauf stellen die Linienzüge der Fig. 3 dar. Dagegen ist die Belastung der Grundfläche

$$\begin{array}{ccc} \sigma = t \cdot \gamma = 145000 & 217500 & 290000 \text{ t/m}^2 \\ = 14500 & 21750 & 29000 \text{ at.} \end{array} \quad (8)$$

Epstein und Schweydar erhalten wesentlich kleinere Werte von τ , weil sie nur $t \sim 2,5$ km einsetzen. Sie gehen aus von einer Annahme, die etwa die Fig. 4 veranschaulicht. Die Sial-Kontinentalscholle A ragt i. M. etwa 1 km über den Meeresspiegel hervor und hat eine Tiefe, die bei einfachen Verhältnissen zwischen 50 und 100 km angesetzt wird. Die Ozeane haben eine

Durchschnittstiefe von etwa 5 km, darunter befindet sich unter einer Sedimentdeckung eine ziemlich dünne feste Simaschicht B , und die Kontinente schwimmen ebenso wie die feste Simaschicht auf dem flüssigen Sima C . Der Auftrieb der flüssigen Unterschicht vom Einheitsgewicht $\gamma' \sim 3 \text{ t/m}^3$ greift etwa im Punkt D

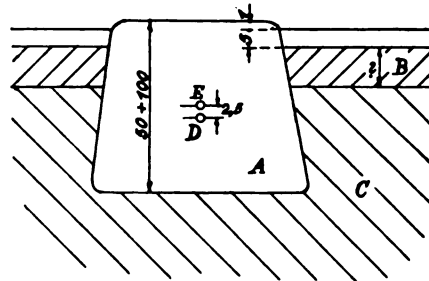


Fig. 4.

an, während der Schwerpunkt der leichteren Sialschicht E ist. Der Abstand beider Punkte berechnet sich aus den mittleren Einheitsgewichten zu rund 2,5 km, der nach dieser Anschauung in die obige Formel (7) einzusetzen wäre.

Dagegen ist aber zu berücksichtigen, daß im Kontinent etwa bei 2,5 km Tiefe bereits die Temperatur 100° vorhanden ist, die freilich mit zunehmender Tiefe langsamer ansteigt. Andererseits herrscht am Meeresgrund, also rund 6 km unter der mittleren Kontinentaloberfläche, die Temperatur 0° . Nimmt man die Wärmeleitfähig-

keit des Sials ungefähr gleich der des Simas an — wesentlich kleiner dürfte sie keinesfalls sein — so ist die Fig. 4, solange beide Massen *A* und *B* keine Bewegung gegeneinander gemacht haben, durch die Fig. 5 zu ersetzen, worin allerdings

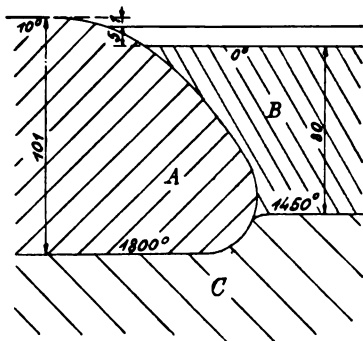


Fig. 5.

die mittlere Neigung des Kontinentrandes noch zu steil gezeichnet ist. Die auch hier bestehende geringere Stärke der festen Simaschicht *B* erklärt sich durch ihren um etwa 350° niedrigeren Schmelzpunkt. Sie hat jedenfalls eine Mächtigkeit, die ungefähr $\frac{8}{10}$ der von *A* beträgt. Unter den Umständen kann aber nicht von einem Schwimmen der Kontinentschollen gesprochen werden. Es handelt sich vielmehr um eine zwar verhältnismäßig dünne und wenig widerstandsfähige, aber doch feste, geschlossene Haut, die durch die Schwerkraft gegen die innere Masse gedrückt wird, die sich selbst bei dem hohen allseitigen Druck, unter dem sie steht (vgl. oben), in einem Grenzzustand zwischen Flüssigkeit und festem Körper befindet und daher auch Transversalwellen leitet. Durch die im Laufe der Oberflächenentwicklung stattgefundene Schrumpfung liegt die Außenhaut so dicht an wie etwa eine Gefäßwand, wenn auch an Bruch- bzw. Kompressionsstellen zuzeiten ein gewisses Durchtreten der Innenmasse möglich ist. Auch in weit zurückliegender Zeit muß das Verhältnis der Stärken von *A* und *B* immer dasselbe gewesen sein; nie konnten daher stärkere Kontinentschollen frei schwimmen bzw. von einer sie umfassenden Flüssigkeit Auftrieb erfahren.

Eine Erklärung der Westwanderung bietet folgende Überlegung. Das Trägheitsmoment eines rotierenden Körpers von der Masse *m* und dem Außenhalbmesser *R* ist in bezug auf die Drehachse

$$J = \xi m R^2. \quad (9)$$

Z. B. ist für eine homogene Kugel oder ein daraus durch zwei Meridianschnitte gewonnenes Kugelzweieck $\xi = 0,4$. Die Differentiation der

Gleichung (9) nach *R* ergibt

$$dJ = 2J \frac{dR}{R}. \quad (10)$$

Nun ist das Arbeitsvermögen eines mit der Winkelgeschwindigkeit ω rotierenden Körpers

$$A = \frac{1}{2} J \omega^2 = \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2, \quad (11)$$

worin

$$J_1 = J + dJ \quad \text{und} \quad \omega_1 = \omega + d\omega \quad (12)$$

sei. Aus den beiden Gleichungen (11) folgt

$$\frac{\omega_1}{\omega} = \sqrt{\frac{J}{J_1}}.$$

Nimmt man die Gleichungen (12) dazu, so geht die letztere über in

$$1 + \frac{d\omega}{\omega} = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{dJ}{J}}} = 1 - \frac{1}{2} \frac{dJ}{J}.$$

Wird hierin noch Gleichung (10) eingesetzt, so folgt schließlich

$$\frac{d\omega}{\omega} = - \frac{dR}{R}. \quad (13)$$

Jeder Veränderung des Halbmessers *R* entspricht eine entgegengesetzte Änderung der Winkelgeschwindigkeit ω .

Setzt man die Umfangsgeschwindigkeit auf der Breite φ der Kugel an

$$v_\varphi = R \cdot \omega \cdot \cos \varphi \quad (14)$$

und differenziert nach den beiden Veränderlichen *R* und ω , so wird $dv_\varphi = (\omega \cdot dR + R \cdot d\omega) \cos \varphi$. Nimmt man dazu die Gleichung (13), so wird $dv_\varphi = 0$: Die Umfangsgeschwindigkeit eines Außenpunktes bleibt bei beliebiger Schrumpfung des Halbmessers *R* konstant.

Nun ist die Anziehungskraft auf einen solchen

Punkt gemäß Formel (2) $\frac{\alpha c M m}{R^2} = Q$ und

die Zentrifugalkraft $\frac{m v^2}{R} = Z$. Das Verhältnis beider Kräfte ist

$$\frac{Q}{Z} = \frac{C}{R}, \quad (15)$$

worin *C* alle konstanten Werte zusammenfaßt.

Aus der Kraftfigur 6 ergibt sich für einen Punkt der Geoidoberfläche, wo die Normale zur Fläche mit dem Halbmesser *R* den Winkel ϑ bildet, für das Gleichgewicht in der Oberfläche

$$Z \cdot \sin(\varphi + \vartheta) = Q \cdot \sin \vartheta$$

oder

$$\cos \varphi + \sin \varphi \cdot \cot \vartheta = \frac{Q}{Z}. \quad (16)$$

Da φ unveränderlich für den angenommenen Punkt ist, so folgt mit Hinzunahme der Gleichung (14): Wenn R kleiner wird, so nimmt $\cotg \vartheta$ zu bzw. $\tg \vartheta$ ab.

Da nun die Größe von ϑ allein von der Abplattung abhängt, wie sich leicht zeigen läßt, so wird diese ebenfalls kleiner, wenn R schrumpft.

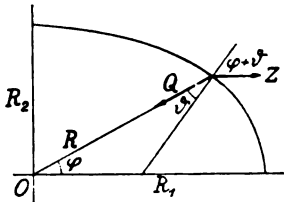


Fig. 6.

Eine Zahlenrechnung zur Formel (13) ergibt folgender Ansatz. Die Insel Grönland hat sich in historischer Zeit durch stetige Eisauflagerung stark erhöht. dR ist also dort positiv und entsprechend $d\omega$ negativ. Bei der in Fig. 7 angedeuteten Drehung der Erdkugel mit der Umfangsgeschwindigkeit v_0 am Äquator muß somit die Insel eine stetig wachsende Relativgeschwindigkeit entgegengesetzt zu v_0 haben.

Um eine genaue Zahlenberechnung durchzuführen, werde die Inseltiefe einmal zu 100 km

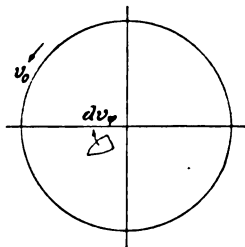


Fig. 7.

unter dem Meeresspiegel angenommen, die Gebirgserhöhung darüber zu durchschnittlich 1 km, die heutige Eisauflagerung ebenfalls zu 1 km, entsprechend 320 m Gesteinshöhe. Dann ist der ursprüngliche Schwerpunktradius $R = 6370,3 + 1,0 - 50,5 = 6320,8$ km und die Vergrößerung dieses Radius $dR = \frac{1}{2} \cdot 320$ m. Nicht berücksichtigt wird der Einfachheit halber die sehr geringe Vergrößerung der Masse durch die Eisauflagerung. Dann wird nach Formel (13)

$$d\omega = \omega \cdot \frac{dR}{R} = \frac{1}{13713,5} \cdot \frac{0,160}{6320,8} \frac{1}{\text{sec}}$$

und damit die im Laufe der Eisauflagerung aufgesummte Relativgeschwindigkeit

$$dv_q = (R + dR) \cdot d\omega \cdot \cos \varphi, \quad (17)$$

worin für den Schwerpunkt der Insel etwa $\varphi \sim 72\frac{1}{2}^\circ$, also $\cos \varphi = 0,30$ einzusetzen ist. Damit wird

$$dv_q = 6320,96 \cdot \frac{1}{13713,5} \cdot \frac{0,16}{6320,8} \cdot 0,30 \cdot 1000 \\ = 0,0035 \text{ m/sec,}$$

ein riesengroßer Betrag, dessen Berechnung voraussetzt, daß sich die Insel reibungs- und widerstandsfrei, wie eine Eisscholle auf dem Wasser, bewegen kann.

Tatsächlich ist die Verschiebung $dv_q = 36,0$ m/Jahr an der Südspitze gemessen worden¹⁾, so daß für den Schwerpunkt wohl 21,6 m/Jahr $= 0,000000684$ m/sec anzusetzen sind, entsprechend dem Verhältnis der Cosinus $0,30 : 0,50$. Am Pol ist ja die Verschiebung 0.

Es werde jetzt die berechnete Verschiebungsgeschwindigkeit mit w_0 bezeichnet und die gemessene mit w_1 . Dann hätte die Gesamtmasse das Arbeitsvermögen $\frac{1}{2} m w_0^2$ haben sollen, tatsächlich ist nur der Betrag $\frac{1}{2} m w_1^2$ erreicht worden. Der Unterschied ist durch den Widerstand W des zähen Mittels auf dem Verschiebungswege s verzehrt worden. Es gilt also

$$\frac{1}{2} m w_0^2 - \frac{1}{2} m w_1^2 = W \cdot s. \quad (18)$$

Hierin ist das zweite Glied der linken Seite verschwindend klein gegenüber dem ersten, ebenso verschwindet der Einfluß des mitbewegten zähen Untergrundes.

In Formel (18) ist nun einzusetzen

$$m = F_m \cdot t \cdot \frac{\gamma}{g}, \quad (19a)$$

$$w = \frac{F_u \cdot z \cdot w_1}{a} \quad (19b)$$

und, da die Geschwindigkeit etwa parabolisch auf den Endwert angestiegen ist,

$$s = \frac{2}{3} \cdot w_1 \cdot t. \quad (19c)$$

Hierin bedeutet F_m den mittleren Querschnitt des Massivs m , F_u seine Unterfläche, z die Zähigkeit des Simas, a die Stärke der Gleitschicht. Nach allen Erfahrungen über langsames Gleiten eines festen Körpers auf einer zähen Flüssigkeit kann die Stärke a nur ziemlich klein sein; jedenfalls ist nur der obere Teil des zähen Simas an dem Gleiten beteiligt. Um die Rechnung nach Möglichkeit nicht mit willkürlichen Annahmen zu belasten, bestimmt man am besten aus den

¹⁾ s. A. Wegener, 4. Aufl.

Gleichungen (19) und der vereinfachten (18)

$$\frac{F_u \cdot z}{F_m \cdot a} = \frac{3t \cdot \gamma \cdot w_0^2}{4g \cdot w_1^2 \cdot t} \quad (20)$$

Jetzt ist freilich noch eine Annahme zu machen über die Zeit t des Gleitens. Sein Anfang mag etwa $t \sim 10000$ Jahre zurückliegen. Dann wird mit den übrigen gegebenen Werten bei

$$\begin{array}{cccc} t = & 51 & 76 & 101 & \text{km} \\ \frac{F_u}{F_m} \cdot \frac{z}{a} = & 4.67 & 6.96 & 9.25 & \frac{\text{kg} \cdot \text{sec}}{\text{m}^3} \end{array}$$

Jetzt werde auf die Kurvenzüge der Fig. 3 zurückgegriffen. Danach ist für den Schwerpunkt der Insel bei $\varphi = 72^\circ$ für

$$\begin{array}{cccc} t = & 50 & 75 & 100 & \text{km} \\ \frac{P'}{F_m} = \tau = & 0.57 & 1.23 & 2.14 & \text{t m}^2 \end{array}$$

Für die bewegende Kraft in der Nord-Süd-Richtung gilt dann, wenn die zur beliebigen Zeit t in dieser Richtung bestehende Geschwindigkeit mit w bezeichnet wird,

$$P' = F_m \cdot \tau = F_m \cdot t \cdot \frac{\gamma}{g} \cdot \frac{dw}{dt} - F_u \cdot w \cdot \frac{a}{z} \quad (21a)$$

oder geordnet

$$\frac{dw}{dt} - \frac{F_u \cdot z}{F_m \cdot a} \cdot \frac{g}{\gamma \cdot t} \cdot w = \frac{g \cdot \tau}{\gamma \cdot t} \quad (21b)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$w = \tau \cdot \frac{F_m}{F_u} \cdot \frac{a}{z} \cdot (e^{t/10} - 1), \quad (22)$$

worin t jetzt die Zeitdauer dieser Bewegung in Jahrtausenden angibt, da t in Gleichung (20) zu 10000 Jahren angesetzt worden ist. Die Ausrechnung liefert die Zahlenwerte

$$\frac{w}{e^{t/20} - 1} = 0.123 \quad 0.177 \quad 0.231 \quad \text{m sec.}$$

Mit $t \sim 7$ Jahrtausenden wird der Nenner der linken Seite 1, und man erhält also dafür Beträge, die noch etwas größer sind, als die aus Formel (17) errechneten. Die Nord-Süd-Verschiebung der um den Nordpol gelegenen Länder hat also in der Vorzeit bestimmt stattgefunden, was ja auch die Auflösung der Nordküsten von Europa und Amerika bestätigt.

Die einfache Berechnung aus der Formel (21)

ist aber irreführend. Der gemachte Ansatz ist schon bei der Berechnung der Westverschiebung unzureichend, deren Gesamtweg nach Formel (19c) erst $s = 28,75$ km ausmacht. Bei größerem Verschiebungsweg geht nämlich die Anordnung der Fig. 5 über in die der Fig. 8. Es staucht sich

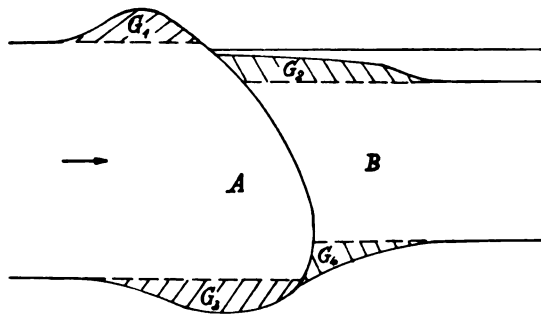


Fig. 8.

sowohl das Sial als auch das Sima, und der größte Teil der Arbeit wird einmal zur Kompression der beiden aufeinander wirkenden Massen A und B verbraucht, ferner zur Hebung der Gewichte G_1 und G_2 , sowie zur Eindrückung der Gewichte G_3 und G_4 und schließlich zur Überwindung der festen Reibung in der Gleitfläche zwischen A und B . Offenbar ist ein Teil der Arbeit sogar zum Abbiegen der Südspitze der Insel aufgewandt worden. Heute dürfte sich diese Bewegung bei den stark wachsenden Widerständen wohl gänzlich festgebremst haben.

Eine andere Anwendung der Formel (13) deutet die Fig. 9 an, die einen Äquatorschnitt

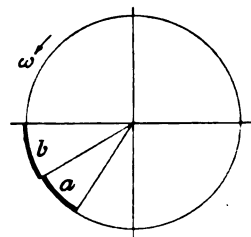


Fig. 9.

darstelle, und zwar durch einen in der Nord-Süd-Richtung langgestreckten Kontinent. Im Lauf einer gewissen Zeit sei der Teil a etwas zusammengeschumpft, während der Teil b stehen geblieben sei, entweder weil das Baumaterial etwas fester ist, oder weil versteifende Gebirgsketten die Schrumpfung aufhielten. Dann hat Teil a eine etwas größere Winkelgeschwindigkeit erhalten als Teil b , und es klappt an der Grenze eine Spalte. So dürfte etwa die Entstehung der Tanganyikaspalte zu erklären sein.

Durch häufige Wiederholung in der Vorzeit kann so eine Trennung Amerikas von dem Hauptkontinent erfolgt sein und die Freilegung des Simas auf dem entstandenen Meeresboden. Da diese Bewegung mehr oder weniger intermittierend vor sich gegangen ist, so entzieht sie sich der einfachen rechnerischen Untersuchung. Sie

ist mittlerweile auch wieder bis auf einen sehr kleinen Restbetrag¹⁾ durch die Umbildungen auf der Westseite gemäß Fig. 8 aufgehoben worden.

1) s. A. Wegener, 4. Aufl.

(Eingegangen 28. Januar 1930)

BESPRECHUNGEN.

F. I. G. Rawlins und A. M. Taylor, Infra-red Analysis of Molecular Structure. (The Cambridge Series of Physical Chemistry; General Editor E. M. Rideal). XV u. 176 S. Mit 35 Fig. Cambridge; At the University Press 1929. Geb. Sh. 10.6.

Das Ultrarot ist ein Gebiet, über dessen Tragweite man sich bei der Molekularstrukturforschung schon lange im klaren gewesen ist. Lediglich den großen experimentellen Schwierigkeiten ist es zuzuschreiben, daß die Ergebnisse noch recht mager sind. Das vorliegende Buch gibt eine ausgezeichnete Übersicht über den gesamten Stand der Ultrarot-Forschung bis Anfang 1929, also gerade bis zum Beginn der neuen Epoche der Ultrarot-Forschung, dem Raman-Effekt. In den ersten drei Kapiteln werden der Reihe nach die experimentellen Ergebnisse an Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern dargestellt, mit den vorliegenden Theorien verglichen und die Schlußfolgerungen auf die Molekularstruktur gezogen. Ein viertes Kapitel ist vollständig den experimentellen Methoden gewidmet; das fünfte enthält schließlich einen mathematischen Anhang, in dem Formeln abgeleitet werden, die in den andern Kapiteln nur angegeben sind. Jedes Kapitel enthält noch eine kurze Zusammenfassung sowie ein ausführliches Literaturverzeichnis. Das Buch ist klar und übersichtlich geschrieben und gut illustriert. Eine kurze Einleitung des Herausgebers der ganzen Buch-Serie, E. M. Rideal, weist auf die Entwicklung der Ultrarot-Forschung und ihre Bedeutung hin.

H. Sack.

E. Günther, Physikalisches Arbeitsbuch. II. Teil (Oberstufe). Gr.-8°. XII u. 339 S. Mit 199 Abb. Frankfurt a. M., M. Diesterweg. 1930. Geb. RM 5.90.

Das vorliegende Buch bildet die Fortsetzung der vorher erschienenen „Unterstufe“ des gleichen Verfassers und stellt einen sehr typischen Ausdruck dar für die Bestrebungen der neueren Zeit, von dem reinen Lernunterricht und Schauunterricht zu Lehrformen zu gelangen, die das Wesentliche nicht so sehr in der möglichst umfangreichen und daher notwendig kritiklosen Aneignung von Tatsachen sehen, als vielmehr in der Erziehung zu einer Denk- und Arbeitsweise, die befähigt, physikalische Erscheinun-

gen zu beobachten, anzuwenden oder gar näher zu erforschen. Im Vordergrund stehen daher stets die Arbeitsmethoden: Die Einleitung bilden je ein Abschnitt über Forschungsprinzipien, mathematische Hilfsmittel und Verschärfung der Meßtechnik. Weiterhin liegt großer Nachdruck auf den experimentellen Methoden, und zwar vornehmlich auf solchen, die eine verständige Anwendung seitens der Schüler selber gestatten. Sehr häufig sind mehrere Wege zu demselben Ziel aufgezeigt. Soweit Rechnungen in dem Buch vorkommen, sind sie stets von grundsätzlicher Bedeutung.

Was den stofflichen Inhalt anbelangt, so ist er im wesentlichen nach den üblichen Gebieten geordnet. Besonders sympathisch wirkt die Darstellung der Optik, in der z. B. der Gebrauch der Photozelle, die Beleuchtungstechnik, die Bedeutung des Gesichtsfelds eine große Rolle spielen. Ähnlich steht es mit der Elektrotechnik und den modernen Kapiteln aus der Elektrizitätslehre; nur vermißt man schmerzlich eine eingehende Behandlung der elektrischen Energieübertragung. Die Kapitel Magnetismus und Elektrostatik sind freilich von den Mieschen und Pohlischen Ideen wenig befruchtet.

Wertvoll sind die meist sehr eingehenden Versuchsanweisungen, ferner Literaturangaben — in einem Lehrbuch etwas Neues —, endlich ein Anhang, der neben einer Zusammenstellung von Formelzeichen und Zahlentabellen Gesichtspunkte gibt, nach denen man in physikalischen Arbeitsgemeinschaften die Themen stellen kann.

Das Buch bietet ohne Frage einem nachdenklichen und strebsamen Lehrer viel wertvolle Anregung; ob es freilich als Leitfaden im Unterricht die Selbständigkeit gerade solcher Lehrer nicht auf die Dauer zu sehr einschränken und rasch veralten wird, wird die Erfahrung lehren. Auf jedem Fall muß man dem Verfasser dankbar sein für die Entscheidung, mit der er seinen Standpunkt einem weiteren Kreis bekannt macht.

E. Nies.

Arnold Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband. Gr.-8°. X u. 351 S. Mit 30 Abb. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1929. RM 12.—, geb. RM 14.50.

Sommerfelds „Atombau und Spektrallinien“ ist für die gesamte jüngere Physikergeneration der

wissenschaftlichen Welt das Lehrbuch der rechnenden Quantenlehre geworden und hat als solches wie nur wenige physikalische Werke der Gegenwart entscheidenden Einfluß auf die Forschung ausgeübt. Die vierte Auflage des Werkes erschien 1924, somit kurz vor der Schwelle der neuen, durch Heisenberg und Schrödinger erschlossenen Quantenwelt. Eine Darstellung der letzteren durch den Schöpfer der „klassischen“ Quantentheorie von Systemen mehrerer Freiheitsgrade wurde zum lebhaften Wunsch des weiten Schülerkreises. „Die neue Entwicklung bedeutet nicht einen Umsturz, sondern eine erfreuliche Weiterbildung des Bestehenden mit vielen grundsätzlichen Klärungen und Verschärfungen“. Von einer gänzlichen Umarbeitung des Buches konnte daher zunächst abgesehen werden. So ergab sich die Idee des vorliegenden „Ergänzungsbandes“, der in direktem Anschluß an die vierte Auflage von „Atom- und Spektrallinien“ geschrieben ist. Man muß dafür besonderen Dank wissen. Eine künftige Auflage des Buches wird vielleicht bereits von Anfang an allein die neuen Methoden zugrunde legen dürfen; gegenwärtig ist der Zusammenhang mit der alten Theorie durch das Fortwirken ihres Begriffsinventars und ihrer Bezeichnungsweisen aber noch so mächtig, daß die Ausschaltung der historischen Entwicklung kaum leichten Herzens gewagt werden könnte. In der gewohnten rechnerisch eleganten und didaktisch überlegenen Art hat Sommerfeld zunächst die wellenmechanische Behandlung der Probleme der „klassischen“ Quantentheorie durchgeführt und den älteren Ergebnissen gegenübergestellt. Die rechnerische Behandlung steht im Gegensatz zu den grundsätzlichen Fragen durchaus im Vordergrund; demgemäß wird die wellenmechanische Methode bevorzugt, obschon die Quantenmechanik gebührende Würdigung findet. Der zweite Teil des Bandes bringt die Störungs- und Beugungsprobleme, sowie die Diracsche Elektronentheorie, und damit eine größere Reihe der neuen Leistungen, die der quantenmechanischen Epoche zu danken sind. — Die Kunst der Darstellung des neuen „Sommerfeld“ besonders hervorzuheben, erscheint beinahe unangebracht, denn sie ist — in jedem Sinne des Wortes — selbstverständlich!

A. Smekal.

B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen.

Bd. VIII der Sammlung „Struktur der Materie in Einzeldarstellungen“. Herausgegeben von M. Born u. J. Franck. IX u. 325 S. mit 127 Abbildungen. im Text. Berlin, J. Springer. 1928. RM 24.—, geb. RM. 25.20.

Seit dem Erscheinen des Bandes 3b des Handbuches der Radiologie, herausgegeben von E. Marx, in dem W. Hallwachs seine Anschauungen über den lichtelektrischen Effekt und den damaligen Stand desselben schildert, und seit dem Erscheinen des Büchleins der „Sammlung Vieweg“, in dem 1914 Pohl und Pringsheim denselben Gegenstand behandeln, ist kein Einzelwerk über dieses heute auch für die Industrie so wichtige Spezialgebiet der Physik in der deutschen Literatur erschienen. Ich lege besonderen Wert auf das Wort „Einzelwerk“, da ja fast gleichzeitig im Handbuch der Experimentalphysik der von Lenard und Becker verfaßte Band über die „Lichtelektrischen Wirkungen“ erschienen ist. Doch für den lichtelektrisch interessierten Studierenden ist das Buch Guddens einfach aus finanziellen Gründen wichtiger, weil es eben für seinen Geldbeutel noch erschwinglich ist. Aber ab-

gesehen von diesem Vorzuge wird ein nach Jahreszahlen geordnetes Verzeichnis der seit 1914 erschienenen einschlägigen Arbeiten gebracht, das an das bis 1913 reichende ebenfalls nach Jahreszahlen geordnete Verzeichnis von Hallwachs anschließt. Damit steht ein Literaturverzeichnis über den lichtelektrischen Effekt zur Verfügung, das vom Beginn der lichtelektrischen Forschung bis zum Jahre 1928 reicht. Entsprechend der großen Fortschritte, die die Kenntnis des lichtelektrischen Effektes durch das Experiment vor allem nach dem Kriege gemacht hat, wobei die Göttinger Schule wesentlich beteiligt ist, ist der Stoff streng unterteilt. Es wird der äußere vom inneren lichtelektrischen Effekt scharf getrennt. Der erstere findet eine Unterteilung in den normalen und selektiven lichtelektrischen Effekt. Dem äußeren und inneren Effekt sind allein 14 Kapitel mit ca. 230 Seiten des Buches gewidmet, ein Zeichen für die Menge des zur Verfügung stehenden Materials. Daran schließen sich Kapitel über die lichtelektrische Wirkung hoher Frequenzen und sonstige Erscheinungen mit möglicher Weise lichtelektrischer Grundlage an. Das umfangreiche Material ist in ganz ausgezeichneter Weise geordnet, unterteilt und kritisch betrachtet. Die kritischen Betrachtungen Guddens ersetzen oftmals eine ungenügende Selbstkritik der Veröfentlichenden. Es ist wünschenswert, daß Gudden auch in der Erziehung zur Selbstkritik Erfolg beschieden sei. Außer der scharfen Kritik bietet das Buch Guddens dem lichtelektrisch Interessierten wertvolle Anregungen. Es ist ihm eine weite Verbreitung sicher.

R. Fleischer.

Fritz Löwe, Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente. Gr.-8°. 44 S. mit 2 Abb. und 16 Tafeln. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff. 1928. Geb. RM 12.—.

Ausführliche Wellenlängentabellen und Atlanten der Spektren, wie wir sie in den hervorragenden Schöpfungen von Kayser und Eder & Valenta besitzen sind für den Spektroskopiker unentbehrlich, sie sind aber für den, der die Spektroskopie nur als Mikro-Analysenhilfsmittel benutzt zu umfangreich und erfordern eingehende Kenntnis der einzelnen Spektren, da nicht alle Linien „empfindlich“ sind. Aus diesem Grund ist das vorliegende Buch für jeden, der sich mit quantitativer Spektralanalyse befassen muß, eine willkommene Gabe. Ein Hauptvorteil ist die Kürze und die Beschränkung auf das wesentliche. Im Vorwort ist die Methodik unter Berücksichtigung früherer Arbeiten kurz beschrieben; eine bis zum Jahre 1927 reichende Literaturübersicht erleichtert das Auffinden spezieller Arbeiten. Der Atlas, 16 Tafeln, alphabetisch nach den Symbolen der Elemente geordnet, enthält die „Prozentspektren“ von 42 Elementen. Zu jedem Spektrum ist ein Verzeichnis der empfindlichen Linien gegeben (mit Intensitätsangabe für Funken und Bogen). Den Schluß des Buches bildet eine Tabelle der „letzten Linien“ (warum nicht kurz „Restlinien“?) der Elemente, die auch für qualitative Untersuchungen sehr wertvoll ist. Besonders bequem ist, daß bei jeder Linie angegeben ist, wo die nächstgrößere Wellenlänge des Elementes liegt. Für den Spektroskopiker, der gewohnt ist, Wellenlängentabellen nach kleiner werdenden Wellenlängen geordnet zu sehen, ist die hier gegebene umgekehrte Anordnung, besonders bei gleichzeitigem Gebrauch der anderen Tabellen etwas erschwerend. Für den spektralanalytisch arbeitenden Praktiker ist dies aber kein Nachteil.

K. W. Meißner.

G. Joos, Atomphysik und Sternphysik, Antrittsvorlesung. Gr.-8^o. 15 S. Mit 2 Fig. Jena, Gustav Fischer. 1929. RM 1.—.

In allgemein verständlicher Weise werden die Grundzüge der Atomphysik, soweit sie sich auf Lichtemission beziehen, besprochen und ihre Tragweite für astrophysikalische Fragen illustriert. Die verschiedenen Energiestufen im Atom werden am Spektrum des Heliums erläutert. Im Anschluß hieran wird das Nebulium- und Nordlichtproblem behandelt. Die übrigen Ausführungen gelten der Erforschung der physikalischen Bedingungen auf den Sternen durch das Spektroskop, der spektroskopischen Parallaxenbestimmung und Fragen der Sternentwicklung. Jedem, der sich über diese Probleme in Kürze orientieren will, kann die lebendig geschriebene Schrift warm empfohlen werden.

K. W. Meißner.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1930.

Technische Hochschule Aachen. **Starke:** Experimentalphysik II, 4; Übungen im physikalischen Laboratorium, 4 und 2; Praktikum für Vorgesessene, 4; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Seitz:** Theorie der Wechselströme, 2; Experimentalphysik, enzyklopädischer Kurs, 2; Übungen im physikalischen Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **N. N.:** Klimatologie, 2; Aerologie, 1; Ausgewählte Kapitel der Meteorologie, 1; Meteorologische Technik, 1, Übungen, 2—4. — **Kirschbaum:** Photographie, 1, Übungen, 4; Ergänzungen zur Experimentalphysik: Spektroskopie, 1. — **Schmidt:** Physikalische Meßmethoden I: Mechanik, Akustik, Wärme, Erläuterung zum physikalischen Praktikum, 1. —

Universität Basel. **Hagenbach:** Experimentalphysik I, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerücktere, tägl., für Anfänger (mit Veillon), 8, für Mediziner und Ärzte (mit Wehrli), 2; Physikalische Kolloquium, 14tägl., 2 g. — **Matthies:** Analytische Mechanik, 5, Übungen, 1; Quantentheorie, 4, Übungen, 1; Mathematisch-physikalisches Seminar, 1. — **Veillon:** Einführung in die Radioaktivität, 1 g. — **Zickendraht:** Magnetismus und seine praktischen Anwendungen, 2; Elektrische Meßinstrumente, 2. — **Zehnder:** Geschichte der Physik, neuere Zeit, 1; Übersicht über die Maschinenteknik, 1. — **Bürki:** Photographische Chemie, 1; Photographisch-chemisches Praktikum, für Vorgerückte und Anfänger, 3; Ausgewählte Kapitel der chemischen Technologie, 1. — **Wehrli:** Die kontinuierlichen Spektren, 1. —

Universität Berlin. **Nernst:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Akustik, 5; Physikalische Kolloquium (mit v. Laue), 2 g; Physikalische Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Hettner, Czerny, Skaupy und Sommer), tägl. — **Schrödinger:** Allgemeine Theorien und Prinzipie der Physik, 4; Theoretisch-physikalische Übungen, 1 g; Physikalische Proseminar (mit v. Laue, Pringsheim), 1½. — **Hettner:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4; Kolloquium im Anschluß an die physi-

kalischen Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Czerny, Skaupy und Sommer), 1 g. — **v. Laue:** Ausgewählte Kapitel der Thermodynamik, 2. — **Henning:** Ausgewählte Kapitel aus der Elektrizitätslehre, 1. — **Simon:** Das Nernst'sche Theorem, 1. — **Becker:** Einführung in die Atomphysik, 3, Übungen, 2. — **Ladenburg:** Fragen der Atomphysik und -chemie, 2; Physikalische Forschungsarbeiten, tägl. — **Kallmann:** Fragen der Atomphysik und -chemie (mit Szilard), 2; Besprechung neuerer Arbeiten der theoretischen Physik (mit London und Szilard), 1½. — **London:** Atombau und chemische Bindung, mit seminaristischen Übungen, 3; Elektronentheorie der Metalle, 1. — **Paschen:** Neue spektroskopische Forschungen, 2. — **Pringsheim:** Dispersion und Streuung des Lichts, 1; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **Reichenheim:** Elektrische Gasentladung, 1. — **Czerny:** Wärmestrahlung (experimenteller Teil), 1. — **Weissenberg:** Röntgenographische Strukturbestimmung II, 1. — **Byk:** Tensoren und ihre Anwendung in der Physik, 2. — **Trendelenburg:** Elektrische Meßmethoden und ihre Anwendung auf den verschiedenen Gebieten der Physik, 1. — **Kiebitz:** Ausgewählte Kapitel aus der Theorie der Hochfrequenztechnik, 1 g. — **Sommer:** Physiologische Optik, 1. — **Skaupy:** Die physikalischen Grundlagen des Fernsehens und der Fernbildübertragung, 1. — **Grotrian:** Ausgewählte Kapitel aus der Physik der Sonne II, 1; Spektroskopisches Praktikum (mit Schüler), 4. — **Scheffer:** Mikroskopie und Mikrophotographie, nach Vereinbarung, g; Angewandte wissenschaftliche Photographie, nach Vereinbarung, g. — **Reichenbach:** Naturphilosophische Denker der Gegenwart, 1; Die philosophischen Probleme des Wahrscheinlichkeitsbegriffs, mit einer Einführung in die mathematische Wahrscheinlichkeitsrechnung, 3; Naturphilosophisches Seminar, 2. — **Gehrcke:** Einführung in die höhere Mathematik: Elemente der Differential- und Integralrechnung unter besonderer Berücksichtigung der Anwendungen in den Naturwissenschaften, 2. — **Wehnelt:** Praktikum zur Erlangung von Handfertigkeit für das naturwissenschaftliche Arbeiten, 3; Physikalisches Anfängerpraktikum, 7, Ergänzungen, nach Vereinbarung, g; Physikalisches Praktikum für Pharmazeuten, 3; Experimentell-physikalische Arbeiten (mit Schumann), tägl. — **Blasius:** Praktische Übungen für Fortgeschrittene, 7. — **Frl. Lise Meitner:** Physikalisch-radioaktive Arbeiten, tägl. — **Schumann:** Akustik I, 1; Übungen zur Physik der Klangfarben, 1 g. — **v. Ficker:** Dynamik der Atmosphäre, 1; Meteorologisches Kolloquium, 2 g; Anleitung zu meteorologischen und klimatologischen Arbeiten (mit Knoch), tägl. g. — **Knoch:** Klima und Wetter in Deutschland, 1. — **Bartels:** Einführung in die geophysikalische Behandlung geologischer Fragen, 1. — **Robitzsch:** Synoptisch-meteorologische Untersuchungsmethoden, ihre Anwendung und ihre Kritik, 1. — **Kähler:** Meteorologische Optik, 1; Übungen aus dem Gebiete der atmosphärischen Elektrizität und Strahlung, 2. — **Leß:** Grundlagen für langfristige Wettervorhersagen, 1. — **Hergesell:** Übungen und Arbeiten in der angewandten und praktischen Meteorologie, 1 g. —

Technische Hochschule Berlin. **Hertz:** Experimentalphysik, 4; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene, nach Vereinbarung; Kolloquium über neuere Probleme aus den Gebieten der Physik und Chemie (mit Becker und Volmer), 2 g. —

Becker: Atomtheorie, 3. Übungen, 2. — **Westphal:** Physikalische Übungen für Anfänger, 4. — **Cranz:** Kolloquium über Probleme der technischen Physik (mit Becker, Engl, Gehlhoff, Hertz, Kock, Korn, Leithäuser, Pirani, Seegert, Schachenmeier, Schulz, Volmer, Weidert), 14tägig, 1½ g; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1½, Übungen, 4. — **Schachenmeier:** Ausgewählte Probleme der theoretischen Physik, 1. — **Schmid:** Metallforschung mit Röntgenstrahlen, 1. — **Wigner:** Atombau und Quantentheorie I und II, 2. Übungen, 1. — **Kaßner:** Verteilung der Niederschläge auf der Erde nach Ursache, Menge und Häufigkeit, 1; Einführung in die Klimakunde, 1. — **Korn:** Widerstand, Kapazität und Selbstinduktion, 1; Potentialtheorie, 4. — **Wallot:** Magnetische Eigenschaften des Eisens und seiner Legierungen, 1. — **Hergesell:** Strömungsforschungen in der Atmosphäre, 1. — **Luyken:** Erdmagnetismus, nach Vereinbarung. — **Engl:** Mikrophone und Lautsprecher, 1 g; Verstärkungseinrichtungen im akustischen Frequenzbereich, 1; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Pirani:** Einführung in die theoretische Behandlung chemischer und physikalischer Probleme, mit besonderer Berücksichtigung graphischer Methoden I, 2. — **Gehlhoff:** Photometrie, 1. — **Weidert:** Geometrische Optik, 2; Seminar für Optisches Rechnen, 2; Optische Instrumentenkunde, 2; Übungen im Gebrauch optischer Instrumente, 4; Geometrische Optik für Geodäten, 2. — **Schulz:** Polarimetrie und Refraktometrie, 1. — **Seegert:** Handfernrohre und bildaufrichtende Prismensysteme, 1; Entwicklung, Methoden und Ergebnisse der modernen Spektroskopie, 1. —

Universität Bern. **Greinacher:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 5. Ergänzungen, 1; Physikalische Optik, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Physikalisches Vollpraktikum, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Gruner), nach Vereinbarung g. — **Gruner:** Thermodynamik, 4; Relativitätstheorie, 3; Spektralanalyse, 1; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Koestler:** Anwendung der Mathematik auf Biologie: Korrelation, Erblichkeit, 2; Einführung in die allgemeine Mechanik, 1; Das elektrische und magnetische Feld, 2; Ausgewählte Kapitel aus der Statik, 1. —

Universität Bonn. **Konen:** Experimentelle Elektrizitätslehre, 3; Experimentelle Optik, 2; Physikalische Übungen für Anfänger, halbtägig, für Fortgeschrittene, ganztägig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig; Physikalisches Proseminar (mit Pflüger, Grebe, Szivessy, Mecke), 2 g; Physikalisches Kolloquium (mit Pflüger, Grebe, Szivessy, Mecke), 2 g. — **Pflüger:** Theorie der Wärme, 4. — **Grebe:** Physik der Röntgenstrahlen, 2; Radioaktivität, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der Physik der Röntgenstrahlen, tägl. — **Szivessy:** Technische Physik: Elektrotechnik, 3; Die wissenschaftlichen Grundlagen der Luftschifffahrt, 1. — **Mecke:** Einführung in das physikalische Praktikum für Anfänger, 1; Relativitätstheorie, 2; Chemie und Spektroskopie, 1. — **Dannemann:** Übersicht über die Geschichte der Physik und die Entwicklung der chemischen Theorien vom Ende des 18. bis zum Ende des 19. Jahrhunderts, 2, Seminarübungen, nach Vereinbarung, g. —

Technische Hochschule Braunschweig. **Diebelhorst:** Experimentalphysik II: Experimentelle Dynamik und Hydrodynamik, 2, III: Wärme, Mol.-Phys., Optik, 2; Einführung in die Theorie der Elektrizität, 3; Physikalisches Praktikum I und II (mit Rusch); Physikalisches Kolloquium (mit Rusch), 14tägig, 2 g. — **Bergwitz:** Radioaktivität mit Anwendungen, mit Versuchen, 2; Physik der Röntgenstrahlen, 1; Elektronisch-radiologisches Praktikum, 1 Nachmittag. — **Lübcke:** Schallwellen und Schallaufnahmen, 1; Physikalische Methoden zur Erforschung von Erde und Atmosphäre, 1. — **Rusch:** Physik und Technik des Hochvakuums, mit Versuchen und Übungen, 2. —

Universität Breslau. **Schaefer:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Senftleben und Bergmann), 3 oder 6, für Mediziner, Pharmazeuten und Landwirte (mit Senftleben und Bergmann), 3, für Fortgeschrittene (mit Steubing, Senftleben und Bergmann), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Reiche, Steubing und Waetzmann), 2 g; Relativität und Gravitation, 1 g. — **Steubing:** Photographie für Fortgeschrittene, 1; Seminaristisch-didaktische Übungen für Lehramtskandidaten, 2; Photographische Übungen, 3. — **Reiche:** Thermodynamik, 5, Übungen, 1 g; Ausgewählte Kapitel der Mechanik der Kontinua, nach Vereinbarung. — **Jüttner:** Einführung in die theoretische Physik I, 2. — **Senftleben:** Experimentelle und theoretische Grundlagen der Atomphysik, 4. — **Bergmann:** Maß und Messen in der Physik, mit Versuchen, 2; Hochfrequenzmeßtechnik, mit Demonstrationen, 1; Hochfrequenzpraktikum, 2. — **Groß:** Schulphysik II: Magnetismus, Elektrizität, Optik, für Kandidaten des höheren Lehramts, 1½; Methodik des Physikunterrichts, 1. —

Technische Hochschule Breslau. **Waetzmann:** Experimentalphysik II, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3; Physikalisches Zwischenpraktikum, 6; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Schaefer), 2. — **N. N.:** Aerostatik, nach Vereinbarung; Die Entwicklung der Luftfahrt, nach Vereinbarung. —

Technische Hochschule Brünn. **Lohr:** Allgemeine und technische Physik: Geometrische Optik, Wärmelehre, Akustik, 3½; Physikalisches Praktikum, 3; Geometrische Optik, 3; Grundgedanken und ausgewählte Kapitel der Kontinuitätstheorie, 1½. —

Bergakademie Clausthal. **Valentiner:** Experimentalphysik II: Wärme und Optik, 4; Physikalisches Praktikum, 3; Praktikum im Röntgenlaboratorium für Metallforschung, 3; Physik im Bergbau, 1; Kolloquium, 2 g; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **N. N.:** Geophysikalische Geländeübungen, 2. —

Technische Hochschule Danzig. **Bartels:** Thermodynamik und Kinetische Gastheorie, 4, Übungen, 1 g; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene I (mit Buchwald), nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium (mit Buchwald), 1 g. — **Buchwald:** Experimentalphysik II, 4, Ergänzungen, mit Demonstrationen, 1; Kleines

physikalisches Praktikum I (mit Wolf), 3³/₄, II und III, 3³/₄; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene II, tägl. — **Kalähne**: Einführung in die Radio- und Elektrophysik, zugleich Einführung in das Radiopraktikum, 1; Photographie und Reproduktionsverfahren, 1; Spektroskopie und Quantentheorie, 2, Übungen für Anfänger I, 3, II für Fortgeschrittene, tägl.; Großes radio- und photophysikalisches Praktikum, tägl.; Radio-Praktikum I und II, 4. — **Koschmieder**: Meteorologische Optik, 2, Übungen, 2; Meteorologisches Kolloquium, 2 g. — **Wolf**: Praktisches Rechnen in Naturwissenschaft und Technik, 1; Ausgewählte Kapitel aus der Radiologie, 1. —

Technische Hochschule Darmstadt. Rau:

Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Elektrostatik, Elektromagnetismus, Strahlungserscheinungen, Atomphysik, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachmittage, für Fortgeschrittene, 4 halbe Tage; Ausgewählte Kapitel aus der Physik, 1; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium, 1 g. — **Zeissig**: Experimentalphysik: Mechanik der festen, flüssigen und gasförmigen Körper, Wärme, Akustik, 3; Physikalische Meßkunde und Apparatebau, 2; Kolloquium in technischer Physik (mit Reutlinger), 1; Arbeiten aus der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Reutlinger**: Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik IV: Magnetismus und Elektrizität, 2—3; Meßmethoden und Meßgeräte der Wärmewirtschaft, 2. — **Baerwald**: Theorie der Optik, 4, Übungen und Seminar, 1. — **Knipping**: Ausgewählte Kapitel aus dem Gebiet der Röntgenstrahlen, 2, Übungen, 1; Röntgenseminar für Fortgeschrittene, 1 g; Selbständige Arbeiten auf dem Röntgengebiet, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Seminar für Fortgeschrittene, 2 g; Röntgenpraktikum für Fortgeschrittene, 3. — **Georgii**: Allgemeine Flugmeteorologie, 2; Ausgewählte Kapitel aus der Aerologie, 1; Allgemeine Meteorologie, 2; Flugmeteorologisches Kolloquium, 2; Flugmeteorologisches Praktikum, Meßflüge, Wetterkundliche Übungen, 2. — **Limmer**: Photographische Übungen A, für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 6, B für Anfänger und Fortgeschrittene, 3; Photographische Chemie und Chemikalienkunde, 1; Ausgewählte Kapitel aus dem Gesamtgebiet des Lichtbildwesens, 2; Photographische Ausflüge, hauptsächlich im Dienste der Heimatkunde und Denkmalpflege, 3; Farbenphotographie, verbunden mit praktischen Übungen, 1; Anwendungsgebiete der Hanauer Analysen-Quarzlampe, mit Übungen, 1. —

Technische Hochschule Dresden. Dember:

Experimentalphysik II: Elektrizität und Magnetismus, Gasentladungen, Kathoden- und Röntgenstrahlen, 5; Physikalisches Praktikum I, 3 und 6, II, einschließlich Laboratoriumstechnik, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, 20; Physikalisches Seminar, 14tägig, 1 g. — **Toepler**: Elektrizität und Magnetismus, 3, Übungen, 14tägig, 1; Ausgewählte Abschnitte: Wirkungsquant., 1; Größere physikalische Arbeiten: Theoretische Physik, ganztägig; Hochspannungspraktikum, 3; Kolloquium über Strahlungsforschung (mit Wiedmann und Saupe), 4 wöchentlich, 2 g. — **Wiedmann**: Korpuskularstrahlen, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3, 6 und 9; Selbständige Arbeiten, ganztägig. — **Saupe**: Medizinisch-röntgentechnisches Praktikum:

Röntgenaufnahmen, Schaltübungen, Strahlenmeßtechnik u. a., 14tägig, 1. — **Alt**: Sonnen- und Himmelsstrahlung, 1. — **Goldberg**: Kinematographie, mit Übungen, 1 g. — **Klughardt**: Die Berechnung optischer Systeme I: Analytische Vorrechnung, 2; Die Photometer, 1. — **Kneschke**: Theorie der Fourierschen Reihen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer physikalischen Anwendungen, 2. — **Luther**: Grundlagen der Farbenlehre und der Farbenphotographie, 2; Photographisches Praktikum für Anfänger: Positiv- und Negativprozesse, Vergrößern und Projizieren, Stereoskopie, Arbeiten mit orthochromatischen Platten, Exkursionen, 4 und 8, für Fortgeschrittene: Sensitometrie, Farbenphotographie, Filter- und Plattenguß, Spektro-, Mikro-, Kriminal- und Röntgenphotographie, 4 und 8; Selbständige Arbeiten, 2, 4, ganz- und halbtägig. — **Schmidt**: Praktisch-pädagogisches Seminar (mit Müller und Zaunick): Mathematisch-naturwissenschaftliche und erdkundliche Unterrichtslehre, 2 g; Didaktik der Himmelskunde mit Einführung in die Astrophysik IV, 2 g; Geschichte des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts II, 2. — **Wiarda**: Einführung in die Mengenlehre, 2; Einführung in die Quantentheorie, 2. —

Universität Erlangen. Gudden:

Anschauliche (Experimental-) Physik I: Mechanik, Schwingungslehre, Wärme, 5; Besprechung physikalischer Tagesfragen (mit Reiger, Rump und Kohl), 1 g; Übungen, 4, für Fortgeschrittene, 20; Übungen zu physikalischen Vorführungen, 5 g; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Reiger**: Theoretische Physik: Wärme, 4; Elektrotechnische Übungen (mit Kohl), 3; Wissenschaftliche Arbeiten, 40; Übungen für Fortgeschrittene, 3 g; Übungen, 2. — **Rump**: Physik der Röntgenstrahlen, 1 g; Übungen im Messen der Röntgenstrahlen, 2 g; Einführung in die Tiefenbehandlung mit Röntgenstrahlen (mit Wintz), 1 g. — **Kohl**: Anschauliche (Experimental-) Physik III, 2; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig; Elektrische Übungen für Fortgeschrittene, 20. —

Universität Frankfurt a. M. Wachsmuth:

Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Ausgewählte Kapitel der Hydrodynamik und Aerodynamik, 1; Repetitorium der Experimentalphysik II, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung und Meissner), 14tägig, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, zugleich physikalisches Seminar, tägl., für Mediziner, 2; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit Meissner), tägl. — **Meissner**: Astrophysik I, 2; Atomphysik und kosmische Probleme, 1; Astronomisches Praktikum, 3; Astrophysikalisches Praktikum, 3; Höhere Experimentalphysik III: Elektrodynamik, Optik, 2, Ergänzungen, 1. — **Madelung**: Ausgewählte Kapitel aus der Mathematik des Physikers, 4; Besprechung spezieller Probleme aus der theoretischen Physik, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Lanczos**: Probleme der Quantenmechanik, 2. — **Mauz**: Ausgewählte Abschnitte aus der Akustik, 1. — **Rajewsky**: Die lichtelektrischen Erscheinungen, 1. — **Seddig**: Die Photographie und ihre Anwendungen I, 14tägig, 2; Photographisches Praktikum, 8; Leitung selbständiger Arbeiten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie, tägl.; Optische Meß- und Prüfverfahren, 1; Photographisches Kolloquium, 2. — **Dégisne**: Der elektrische Wechselstrom, 3, Ergänzungen, 2; Die

Elektronenröhren und deren Anwendung, 1; Kleines elektrotechnisches Praktikum, 3 oder 6; Großes elektrotechnisches Praktikum, 6 halbe Tage; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig; Kolloquium über angewandte Physik, nach Vereinbarung. — **Dessauer**: Bau und Betrieb von Röntgenapparaten, 1½; Kolloquium für medizinische Physik: Lektüre und Besprechung neuerer Arbeiten und Probleme des Gebietes (mit Rajewsky), 2; Wissenschaftliche Arbeiten für fortgeschrittene Physiker und Mediziner, tägl. — **Linke**: Sonnen- und Himmelsstrahlung, 2; Mikroklimatologie, 1; Meteorologisch-geophysikalische Übungen, 2; Leitung selbständiger Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl. — **Gutenberg**: Seismometer und Seismogramme, 1, Übungen, 2. — **Stüve**: Ausgewählte Kapitel aus der dynamischen Meteorologie, 1; Physik der Wolken, 1; Seminar über theoretische Meteorologie, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Mügge**: Synoptische Meteorologie, 2. — **Baur**: Die Anwendung mathematisch-statistischer Methoden in den Naturwissenschaften, 2. —

Bergakademie Freiberg. Brion: Elektrotechnik, 3; Elektrotechnisches Praktikum, 2; Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 2; Physikalisches Repetitorium, 1, Elektrotechnisches Kolloquium, 1. — **Aeckerlein**: Experimentalphysik des Atoms, 1; Praktikum zu Elektronik und Radioaktivität, 3. —

Universität Freiburg i. Br. Mie: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Mathematische Ergänzungen, 2; Physikalische Übungen, 6, für Fortgeschrittene I (mit Kast), halbtägig, II: Technische Physik, halbtägig; Kleines physikalisches Praktikum, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig; Physikalisches und physikalisch-chemisches Kolloquium (mit v. Hevesy), 2 g. — **Bühl**: Experimentalphysik IIIa: Optik aller Wellenlängen, 3; Einführung in die Photographie mit Übungen, 3. — **Kast**: Technische Physik I: Wechselströme und Schwingungen, 3. — **Koenigsberger**: Theoretische Physik: Elektromagnetismus, mit Übungen, 5; Geophysik, mit Übungen, 2 g; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig. — **Cohn**: Einführung in die Mechanik der deformierbaren Körper, 3. — **Hammer**: Elektrizität in Gasen, 1. — **Lyon**: Photographische Meßmethoden II, 1. —

Universität Freiburg (Schweiz). Joye: Experimentalphysik, 5, Repetitorium, 1; Praktische physikalische Übungen, 3; Physikalisches Laboratorium für Anfänger, 12, für Fortgeschrittene und Untersuchungsarbeiten, tägl., außer Montag. — **Brasey**: Physikalischer Ergänzungskurs: Elektrizität, 2. —

Universität Gießen. N. N.: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), 6; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Jaffé und Cermak), 14tägig, 2. — **Cermak**: Übungen und Demonstrationsversuche und Behandlung einfacher theoretischer Hausaufgaben, 14tägig, 2 g; Handfertigkeitspraktikum, 3; Höhere Experimentalphysik, Elektrizitätsleitung in festen und flüssigen Körpern, 1. — **Jaffé**: Einführung in die theoretische Physik, 3, Übungen, g; Wellenmechanik, 2; Anleitung zu selbständigen

Arbeiten, tägl. — **Uller**: Einführung in die Theorie der freien und geführten Wellen, 3; Anleitung zu theoretisch-physikalischen selbständigen Arbeiten, tägl. — **Lihotzky**: Physikalische Grundlagen der Photographie, 1. — **Fromme**: Synoptische Meteorologie: Das Wetter, 2. —

Universität Göttingen. Franck: Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Born, Pohl, Reich), 2 g; Physikalisches Seminar (mit Born), 2 g; Physikalisches Praktikum, 3 und 7; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Born**: Quantentheorie, 4, Übungen, 1; Seminar über Struktur der Materie, 2 g. — **Pohl**: Experimentalphysik I: Mechanik, Schwingungslehre, Wärme, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Hilbert**: Mathematische Methoden der neuen Physik, 2. — **Hertz**: Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen, 1; Kausalität und Physik, nach Vereinbarung. — **Heitler**: Optik, 4, Übungen, 1. — **Nordheim**: Elektronentheorie der Metalle, 2. — **Sommer**: Experimentelle Grundlagen der Quantentheorie, 1. — **Sponer**: Molekülbau, 2. — **Oldenberg**: Glühelctrische und lichtelektrische Erscheinungen, 1. — **Cario**: Ausgewählte Kapitel der Optik, 1; Physikalisches Proseminar (mit v. Hippel), 2. — **Reich**: Angewandte Elektrizität I, 2, Seminar, 2 g; Elektrophysikalisches Praktikum, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der angewandten Elektrizität, tägl. — **Prandtl**: Hydrodynamik und Aerodynamik, 4; Besprechung von Fragen der angewandten Mechanik (mit Betz, Schuler und Prager), 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Betz**: Hydraulik, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Schuler**: Anwendung der Kreiselgesetze in Astronomie, Physik und Technik, 2; Praktikum in der elementaren Mechanik (mit Prager), 2. — **N. N.**: Gasdynamik, 1. — **Prager**: Praktikum in Festigkeitslehre, 3. — **Angenheister**: Physik der Atmosphäre: Das erdelektrische Feld, Luftlektrizität, Polarlicht, 1 g; Dynamik des Erdkörpers: Erdbeben, Kontinent- und Polverschiebung, Gezeiten, 1; Die Seismik und ihre Anwendung, 1; Geophysikalisches Seminar, 1 g; Praktikum: Geodätische und geophysikalische Vermessung, nach Vereinbarung g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. g. —

Universität Graz. Benndorf: Experimentalphysik: Elektromagnetische Wellen, 3; Physikalisches Rechnen, 2; Physikalische Übungen für Anfänger I (mit Rumpf), 6, II, 9; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend, g; Besprechung physikalischer Fragen (mit Radakovic und Hess), 2 g. — **Hess**: Experimentalphysik II, 5. — **Rumpf**: Das Atom und seine Strahlung, 2. — **Rosenberg**: Übungen in der Anstellung physikalischer Schulversuche, 3. — **Radakovic**: Theorie der Strahlung, 5; Seminar für theoretische Physik, 2 g. — **Brell**: Wellenmechanik und Quantenmechanik, 2. —

Technische Hochschule Graz. Kohlrausch: Physik III: Elektrizität, 5; Physikalisches Praktikum, 6. —

Universität Greifswald. Krüger: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6, für Mediziner und Pharmazeuten, 2; An-

leitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten (Kolloquium) (mit Seeliger), 1½. — **Seeliger**: Thermodynamik, 3, Übungen und Ergänzungen, 14 tägl., 2; Seminar über ausgewählte Kapitel der höheren Thermodynamik (mit Backhaus), 14 tägl., 2 g; Anleitung zu selbstständigen Untersuchungen, tägl. — **Reinkober**: Röntgenstrahlen, 1; Seminaristische Übungen zur reinen und angewandten Physik (mit Backhaus), 2; Physikalische Maßeinheiten und Meßmethoden: Elektrizität und Optik, 1; Physikalisches Handfertigkeitpraktikum, 3. — **Mierdel**: Elektrische Entladungen in Gasen, 2. — **Backhaus**: Angewandte Optik, 2; Anleitung zu selbstständigen Untersuchungen auf dem Gebiet der angewandten Physik, tägl. —

Universität Halle. Hoffmann: Experimentalphysik I, 4; Elektrizitätsleitung in Gasen, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Smekal), 2 g; Physikalisches Proseminar, 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger und Fortgeschrittene, 6, für Mediziner, 3, für Landwirte und Pharmazeuten, 2; Anleitung zu selbstständigen physikalischen Arbeiten, tägl. — **Smekal**: Mechanik, 4; Elastizität der Kristalle, 1; Seminar für theoretische Physik, 2 g; Anleitung zu selbstständigen theoretischen und experimentellen physikalischen Arbeiten, tägl. —

Universität Hamburg. Koch: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Optik, 4; Physikalisches Praktikum (mit Goos, Müller und Minkowski), 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Lenz, Möller und Stern), 2. — **Lenz**: Mechanik I, 4, Übungen, 14 tägl., 2; Theoretisch-physikalisches Vortragsseminar (mit Stern), 2. — **Unsöld**: Relativitätstheorie, 2. — **Gordon**: Ausgewählte Probleme der Wellenmechanik, 1. — **Minkowski**: Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 2. — **Goos**: Photographie als Forschungsmittel, 1. — **Estermann**: Physikalisches Proseminar (mit Minkowski und Unsöld), 2; Radioaktivität und Physik des Atomkerns, 2. — **Müller**: Anleitung zur Ausführung von physikalischen Schulversuchen, 2. — **Jensen**: Die Farben des Himmels, 1; Die Farben der Gewässer, 1. — **Tams**: Schwerkraft und Isostasie, 2; Seismische Übungen, 2. — **Möller**: Angewandte Elektrizitätslehre I: Gleichstrom mit Demonstrationen und Übungen, 3; Elektrotechnisches Praktikum, 2 Nachmittage; Wissenschaftliche Arbeiten Fortgeschrittener, tägl.; Maschinenlehre I: Wärmekraftmaschinen, 1. — **Schwassmann**: Astrophysik I: Photographie der Gestirne, 1. — **Wigand**: Geophysikalisches Kolloquium (mit Schulz, Tams und Kuhlbrodt), 14 tägl., 1½; Angewandte Meteorologie, 2; Meteorologisches Praktikum, 4; Meteorologisches Vortragsseminar, 14 tägl., 2; Aerophysikalische Forschungsarbeiten, tägl. — **Kuhlbrodt**: Klimatologie der Ozeane, 1. —

Technische Hochschule Hannover. Precht: Experimentalphysik, 4, Physikalisches Praktikum, 4; Arbeiten im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene, ganz- und halbtägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Herweg und Fues), 2. — **Fues**: Theoretische Physik, 3, Übungen, 2; Seminar über Fragen der neueren Physik, 2; Grundzüge der höheren Mathematik für Chemiker I und II, 2. — **Seilkopf**: Flugmeteorologie, 2. — **Herweg**: Drahtlose Telegraphie und Telephonie II, 2; Photographie II, 1; Hochfre-

quenzpraktikum, 4 und 3; Arbeiten im Hochfrequenzlaboratorium für Fortgeschrittene, 6 und 2. — **Hase**: Temperaturmeßtechnische Übungen, 2; Theorie und Praxis der Strahlungsmessung, 1. —

Universität Heidelberg. Lenard: Experimentalphysik: Optik, Elektrizität und Magnetismus, 4; Physikalisches Praktikum (mit Becker und Schmidt) 6; Physikalisches Seminar und theoretisch-physikalische Übungen (mit Becker), 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten im physikalischen und radiologischen Institut (mit Becker und Schmidt), tägl. außer Sonnabend. — **Becker**: Theoretische Optik, 4; Quantenmechanik, 1. — **Schmidt**: Radiologie: Wellenstrahlung, 2; Linien- und Bandenspektren, 1. —

Landwirtschaftliche Hochschule Hohenheim. Back: Experimentalphysik einschließlich Meteorologie und Klimatologie II, 4; Physikalische Übungen, 2; Physikalische und meteorologische Arbeiten für Vorgesrittene, nach Vereinbarung, g. —

Universität Innsbruck. Lerch: Experimentalphysik II, 5; Physikalisches Praktikum (mit Tagger), 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgesrittener, 10 g. — **March**: Theorie der Wärme, 5, Seminarübungen, 2 g. — **Sonvico**: Wechselstromtechnik, 2 g. — **Oberguggenberger**: Geographische Ortsbestimmung, 5, Seminar, 1 g; Arbeiten für Fortgeschrittene an der Sternwarte, 10. — **Wagner**: Ausgewählte Kapitel aus der theoretischen Meteorologie, 3; Physikalische Erdbebenkunde, 1; Klima der Alpenländer, 1; Wissenschaftliche Arbeiten Fortgeschrittener, 10 g. —

Universität Jena. Wien: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum für Mathematiker und Physiker (mit Hanle), 6, für Chemiker und Pharmazeuten, 4, für Mediziner und Landwirte, 3, für Fortgeschrittene (mit Joos und Hanle), 10; Leitung physikalischer Spezialaufgaben (mit Auerbach, Straubel, Joos und Hanle), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Esau, Joos und Jentzsch), 2 g. — **Hanle**: Experimentalphysik für Fortgeschrittene: Mechanik, 2; Lumineszenzerscheinungen, 1; Handfertigkeitpraktikum, nach Vereinbarung. — **Auerbach**: Einführung in die theoretische Physik: Begriffe, Prinzipien, Methoden, 3; Lebendige Mathematik, 1. — **Joos**: Thermodynamik, 3, Übungen (mit Wessel), 1; Relativitätstheorie, 2; Vortragsseminar für höhere Semester (mit Wessel), 1 g; Anleitung zu selbstständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Proseminar (mit Hanle), 1 g. — **Wessel**: Kinetische Gastheorie, 2. — **Esau**: Theorie und Anwendungen der Elektronenröhre, 2; Technische Thermodynamik, 2; Kraftmaschinen für Landwirte, 1; Technisch-physikalisches Praktikum, 3; Großes technisch-physikalisches Praktikum, tägl.; Technisch-physikalisches Seminar, 2 g. — **Jentzsch**: Wellenoptik I, mit Demonstrationen, 3; Einführung in die wissenschaftliche Mikroskopie, mit Übungen, 2; Praktikum der optischen Untersuchungsmethoden, 4; Leitung selbstständiger Arbeiten, tägl.; Optisches Seminar, 14 tägl., 2 g. — **Siedentopf**: Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie, 1. — **Sieberg**: Die geographische Verteilung der Erdbeben in ihrer Bedeutung für Geologie und Volkswirtschaft, 1; Erdbebenkundliches Praktikum, g; Anleitung zu selbstständigen erd-

bebenkundlichen Arbeiten, *g.* — **Meisser:** Physik des Erdinnern, 1. — **Hecker:** Geophysikalisches Praktikum: a) Einführung in die Instrumentenkunde der geophysikalischen Aufschließungsmethoden, 2 *g.* b) Allgemeine geophysikalische Untersuchungsmethoden (mit Meisser), 2 *g.*; Anleitung zu selbständigen geophysikalischen Untersuchungen (mit Meisser), tägl. *g.* —

Technische Hochschule Karlsruhe. Gaede: Physik I B, 2, II B 2; Physikalisches Laboratorium, 6, für Vorgeschr. 6; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Peppler:** Allgemeine Meteorologie, 2; Meteorologische Übungen, 4; Meteorologische und klimatologische Übungen, 2; Aeronautische Meteorologie, 1 *g.* — **Riede:** Technische Optik A: Geometrische Optik, 2; Atom und Molekül, Ergänzung zur Vorlesung über Physik, 1 *g.* — **Braunbek:** Theoretische Physik C: Atomtheorie, 2: —

Universität Kiel. N. N.: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgeschr. 8; Forschungsarbeiten (mit Kossel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Zahn), 1½ *g.* — **Zahn:** Ergänzungen zur Experimentalphysik, 2. — **Kossel:** Mechanik, 4, Übungen, 1; Ausgewählte Fragen der theoretischen Physik, für Vorgeschr. 1 *g.* — **Martiensen:** Mechanische und elektrische Schwingungen und ihre technischen Anwendungen, 2. — **Schmidt:** Anleitung zu physikalischen Schülerübungen, 1. —

Universität Köln. Rinkel: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Optik, 4; Anfänger-Praktikum, 7; Großes Praktikum, 28. — **Försterling:** Optik, 4; Wissenschaftliche Arbeiten für theoretische Physik, tägl.; Kolloquium über neuere Arbeiten aus dem Gebiete der Physik (mit Rukop), 2 *g.* — **Malsch:** Übungen zur Optik, 1; Optische Meßmethoden und Meßinstrumente, 1. — **Rukop:** Technische Elektrizitätslehre I: Grundlagen, Transformatoren, Maschinen, 4, Seminar, 1; Selbständige wissenschaftliche Untersuchungen, ganztägig. — **Wever:** Einführung in die Physik der Metalle und ihre Legierungen, 2. — **Lassen:** Ionen und Elektronen in Gasen, Theorie der selbständigen Gasentladungen, 2; Einheiten und Maßsysteme der Physik, 1 *g.* — **Falkenhagen:** Seminar zur Optik, 2; Elektrolytische Lösungen, mit besonderer Berücksichtigung der Debyeschen Theorie, 1; Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 4. — **Müller:** Luftseismik, 1; Einführung in die Gravimetrie, 1. —

Universität Königsberg. Kaufmann: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 4; Physikalisches Praktikum (mit Gans), 6 und 3; Physikalisches Kolloquium (mit Gans und Kretschmann), 14 täg., 2 *g.*; Physikalisches Seminar (mit Gans und Kretschmann), 14 täg., 2 *g.* — **Steinke:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 2, Übungen, 1. — **Stuart:** Experimentalphysik III: Optik, 3. — **Gans:** Mechanik, 4; Übungen zur theoretischen Physik, 1 *g.*; Selbständige Arbeiten in theoretischer und experimenteller Physik für Fortgeschrittene, ganztägig. — **Kretschmann:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen, 1 *g.*; Wellenmechanik, 2. — **Reichenbacher:** Quantentheorie, 2. — **Errulat:** Das Wetter, 2; Besprechung geophysikalischer und meteorologischer Arbeiten, 14 täg., 2 *g.* —

Universität Leipzig. Debye: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Höhere Physik, experimentelle und mathematische Ergänzungen zur allgemeinen Experimentalphysik, 1; Physikalisches Praktikum (mit Möbius und Kämpf), 3, 6 oder 9, für Fortgeschrittene (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), 3, 6, 9; Selbständige physikalische Arbeiten (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), tägl.; Seminar über die Arbeiten des Instituts, 1 *g.*; Physikalisches Kolloquium (mit Heisenberg), 1½ *g.* — **Heisenberg:** Theoretische Physik I: Mechanik, 4, Übungen, 1 *g.*; Selbständige theoretisch-physikalische Arbeiten (mit Hund und Schmidt), tägl.; Seminar über die Struktur der Materie, 2 *g.* — **Hund:** Quantenmechanik, 3, Übungen, 1 *g.*; Einführung in die mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Fragen, 3. — **Marx:** Kathodenstrahlen und lichtelektrischer Effekt, 2; Radiologisches Praktikum, 2. — **Schiller:** Luftschiffahrt und Flugtechnik, 2; Besprechung neuerer Arbeiten aus Hydro- und Aerodynamik, 14 täg., 2 *g.* — **Karolus:** Fernmeldetechnik, 2, Übungen, 3. — **Möbius:** Röntgenstrahlen, 2. — **Kaempff:** Repetitorium der Physik, 2. — **Schmidt:** Theorie der Wellenbewegungen, 2. — **Weickmann:** Dynamische Ozeanographie, 2; Das Problem der Wettervorhersage, 2 *g.*; Arbeiten im Geophysikalischen Institut, tägl. *g.*; Geophysikalisches Praktikum, 3; Geophysikalisches Kolloquium, 2 *g.* —

Universität Marburg. Grüneisen: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalisches Kolloquium, 2 *g.*; Physikalisches Praktikum für Mediziner (mit Tomaschek), 3, für Anfänger (mit Tomaschek), 6, für Fortgeschrittene: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Schulze und Tomaschek), ganztägig. — **Schulze:** Mechanik I: Dynamik diskreter Massenpunkte und starrer Massensysteme, 5; Einführung in die theoretische Physik: Wärme, Strahlung, Elektronik, 2; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2 *g.* — **Tomaschek:** Atomphysik II, 2. — **Berek:** Die physikalische Grundlage der Photographie, 2; Besprechung einfacher praktischer Fragen aus der geometrischen Optik, 1 *g.* —

Universität München. Gerlach: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalische Übungen a und b, 4 oder 8, c, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Übungen für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar, 1½ *g.*; Seminar über neuere Fragen der Experimentalphysik (mit Rüchardt und Schütz), 14 täg., 2 *g.* — **Sommerfeld:** Mechanik der kontinuierlichen Medien, 4, Übungen, 2 *g.*; Wellenmechanik und wellenmechanische Statistik für Vorgeschr. 2, Seminar, 2 *g.* — **Schmauss:** Meteorologie II, 4, Meteorologisches Seminar, 1 *g.* — **Graetz:** Einleitung in die theoretische Physik II, 4, Übungen, 1. — **Rüchardt:** Höhere Experimentalphysik II: Molekularphysik, 1½. — **Kirchner:** Vektorrechnung (als Einführung in die theoretische Physik), 3; Lichtelektrischer Effekt, 1. — **Geiger:** Meteorologische Instrumente und Beobachtungsmethoden, mit Besichtigungen, 2. — **Schütz:** Magneto- und Elektrooptik, 1. — **Unsöld:** Einführung in die Atomtheorie, 3; Klassische Elektronentheorie, 2. —

Technische Hochschule München. Zenneck: Experimentalphysik II: Elektromagnetisches Feld, elektromagnetische Schwingungen,

Ionen und Elektronen, Elektrooptik, 4; Physikalische Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene (mit Kulenkampff), halbtägig; Wissenschaftliche physikalische Arbeiten (mit Kulenkampff), ganztägig. — **v. Angerer**: Experimentalphysik für Fortgeschrittene III: Elektrostatik, Elektrodynamik, 2. — **Fischer**: Grundzüge der Physik II: Optik, Elektrizität und Magnetismus, 3; Schwingungs- und Wellenlehre aus dem Gesamtgebiet der Physik, 3; Feinmessungen und Feinmeßwerkzeuge der Technik, 2; Praktisch-physikalische Übungen, 4; Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der Physik: Anleitung zu selbständigen Arbeiten, 8. — **Emden**: Physik der Atmosphäre II: Optik, Elektrizität, 2. — **Kulenkampff**: Radioaktivität, 1. — **Kühl**: Geometrische Optik: Der achsennahe Raum und die sphärischen Aberrationen, 2. — **Dieckmann**: Hochfrequenzmeßtechnik, 2, Praktikum, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Gebiet der angewandten Physik, nach Vereinbarung. — **Huber**: Klimaschwankungen, 1; Wolken und Niederschlag, 1. — **Knoblauch**: Technische Meßmethoden, 2, Praktikum, 2; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der technischen Physik, halb- oder ganztägig. — **Reiher**: Einführung in die Gesetze der Wärmeübertragung: Leitung, Konvektion, Strahlung, 1; Grundlagen der Beleuchtungstechnik: Physikalische und physiologische Grundlagen, natürliches und künstliches Licht, Raum- und Straßenbeleuchtung, Beleuchtungskörper usw., 1. — **Nusselt**: Mechanische Wärmetheorie, 3, Übungen, 2. —

Universität Münster. **Schmidt**: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Durau), 3 oder 6, für Mediziner, 3; für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar (mit Durau), 1,4 täg., 2. — **Kratzer**: Thermodynamik, 4, Übungen, 2; Theorie der Spektren, 3; Vektoranalysis, 2; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2 g. — **Siemens**: Elektrotechnik I: Starkstromtechnik, mit Versuchen und Lichtbildern, 2. — **Durau**: Kernphysik: Radioaktivität, Isotope, Atomzerstrahlung, 1. —

Universität Prag. **Rausch-Trautenberg**: Experimentalphysik II, 5; Physikalisches Praktikum, 3 bzw. 6 g, für Mediziner, 3 g; Physikalische Vortragsübungen, 2 g; Physikalisches Kolloquium (mit Frank und Fürth), 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig g. — **Frank**: Reihenentwicklungen der mathematischen Physik, 3; Wahrscheinlichkeitsrechnung und ihre Anwendungen in der neueren theoretischen Physik, 2; Seminar für theoretische Physik, 2 g. — **Fürth**: Einführung in die theoretische Physik II, 3, Übungen, 3; Große Physiker, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschr., ganztägig, g. — **Pollak**: Luftelektrizität, 3; Wetterkunde, Wettervorhersage und Methodik des wetterkundlichen Unterrichts (Fortsetzung), 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, für Vorgeschr., ganztägig, g. —

Technische Hochschule Prag. **Tuma**: Physik: Reine Mechanik, 5 und 3; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3 und 6. — **Lichtenecker**: Quantentheorie und Atomphysik, 2. — **Körner**: Allgemeine Wärmelehre, 2. — **Spitaler**: Meteorologie und Klimatologie, 3; Meteorologisches Praktikum, 1. —

Universität Rostock. **Füchtbauer**: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 4; Physikalische Übungen, 8 und 4; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Physikalisches Seminar: Kolloquium (mit Jordan), 1½. — **Jordan**: Elektrodynamik, mit Übungen, 4; Theorien der Gasentartung und ihre Anwendungen, 2. — **Falckenberg**: Meteorologisches Praktikum für Anfänger, 5, für Fortgeschrittene, tägl.; Aerologische Drachenaufstiege auf der Ostsee, 5. — **Kunze**: Atomtheorie II, 1; Abschnitte aus der modernen Physik, 3. — **Weizel**: Vektor- und Tensorrechnung, 1. — **Schuh**: Einführung in die Geophysik vom Standpunkte des Geologen, 2; Geologische Exkursionen (mit Correns und Klähn). —

Technische Hochschule Stuttgart. **Regener**: Physik II: Wärme, 2, IV: Elektrische Wellen und Optik, 3; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittenere, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig; Physikalisches Kolloquium (mit Ewald), 1½. — **Braunbek**: Physikalische Messungen, 2. — **Ewald**: Theoretische Physik IV: Optik, 4, Übungen, 1; Seminar über Atomphysik, 1½; Anleitung zu Arbeiten aus dem Gebiet der theoretischen Physik, nach Vereinbarung; Strukturbestimmung mit Röntgenstrahlen, 1, Übungen, 1. — **Glocker**: Röntgenpraktikum für Anfänger, 3; Röntgenpraktikum für Fortgeschrittene, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium, ganztägig; Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen, 1; Materialprüfungspraktikum, 3. — **Dehlinger**: Aufbau und Technologie kristalliner Stoffe: Farbstoffe, 3. — **Kleinschmidt**: Meteorologisches Praktikum, 2. —

Universität Tübingen. **Geiger**: Experimentalphysik I, 4; Radioaktivität, 1; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Mediziner, 3, für Fortgeschrittene, tägl.; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig; Physikalisches Kolloquium, 2 g. — **Landé**: Theoretische Optik, 4; Quantentheorie des Lichts, 3. — **Gerthsen**: Röntgenstrahlen, 2. —

Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan. **Frank**: Experimentalphysik II: Elektrizität II, Optik, 3; Angewandte Physik, mit Übungen, 2. Physikalische Übungen für Landwirte, 2, für Fortgeschrittene, 4; Feldmessen und Nivellieren, mit Übungen, 2. —

Universität Wien. **Jäger**: Wärmelehre, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschr., tägl.; Besprechungen neuerer Arbeiten, 1 g. — **Meyer**: Die radioaktiven Substanzen, 3; Wissenschaftliche Arbeiten für Vorgeschr., tägl. g; Radioaktives Praktikum (mit Przibram), 3 g. — **Ehrenhaft**: Experimentalphysik II, 5, Theoretische Ergänzungen, 1 g, Demonstrationsergänzungen, 1 g; Seminar, 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschr., tägl. g. — **Schweidler**: Experimentalphysik II, 5, Demonstrationsergänzungen, 1 g; Ionenleitung in Gasen, 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschr., tägl. g. — **Thirring**: Relativitätstheorie, 5; Seminar für theoretische Physik, 1 g; Proseminar für theoretische Physik, 1 g. — **Haschek**: Experimentalphysik, 5; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten, 6, für Vorgeschr., 18; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Kottler**: Der Aufbau der Materie II, 5. — **Przibram**: Experimentelle Atomistik (Fortsetzung), 3. — **Haas**: Die Grundprobleme

der statistischen Physik, 1. — **Hauer:** Repetitorium der Physik, 2. — **Mache:** Wärmeübergang, 2. — **Flamm:** Partielle Differentialgleichungen der Physik II, 3; Übungen im physikalischen Rechnen, 1. — **Konstantinowsky:** Die Physik des Starkstromkabels III, 1. — **Ettenreich:** Methoden der experimentellen Wechselstromanalyse: Oszillographen und Überlagerungsanalysatoren, 2. — **Kirsch:** Radioaktivität der Erde II, Geologische Zeitmessung, 2. — **Stetter:** Hochvakuumtechnik, 2. — **Mattauch:** Kanalstrahlanalyse, 1. — **Conrad:** Barometrische Höhenmessung mit Übungen und Exkursion, 2. — **Schedler:** Theorie und Praxis der meteorologischen Apparate, 1. —

Technische Hochschule Wien. Maché: Physik: Optik, Wärmelehre, 5; Wärmelehre, 5; Wärmeübergang (Spezialvorlesung aus Physik), 2; Physikalisches Praktikum I, 4 und 8, II, 30. — **Flamm:** Physik: Wärmetheorie, 5; Übungen im physikalischen Rechnen, 1; Theorie der Elektrizität, 3; Einheitliche Feldtheorie der Gravitation und Elektrizität, 1; Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3. — **Aigner:** Physik, 3 und 2; Elektroakustik und Hochfrequenztechnik, 2. — **Bauer:** Rechenmethoden der mathematischen Physik, 2; Das periodische System der Grundstoffe, 1. —

Universität Würzburg. Harms: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler und Mathematiker, 3 oder 6, für Mediziner und Pharmazeuten, 3; Praktikum für Fortgeschrittene, halbtägig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **Ott:** Thermodynamik, 4, Übungen, 1 g; Vektorrechnung und Einführung in die theoretische Physik, 3; Ausgewählte Kapitel der speziellen Relativitätstheorie, 1. —

Universität Zürich. Meyer: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5, Ergänzungen, 1, Seminar (mit Bär), 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3½, für Vorgerücktere, halbtägig, Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Wentzel), 2 g. — **Wentzel:** Mechanik der Kontinua, 3, Übungen, 1 g; Spektren und Atombau, 2; Seminar für theoretische Physik, 2 g. — **Ratnowsky:** Statistische Mechanik, 2. — **Bär:** Anleitung zu physikalischen Experimenten, 2. —

Technische Hochschule Zürich. Scherrer: Physik II, 4, Repetitorium, 1; Physik des festen Aggregatzustandes, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Tank), 4, 6 und 8, für Fortgeschrittene, 8, 12 und 24; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12 und 24; Physikalisches Kolloquium (mit Pauli und Tank), 2. — **Tank:** Experimentalphysik II, 4, Repetitorium, 2; Optik, 2; Radiotechnisches Praktikum, 4, 8 und 12; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12 und 24. — **Pauli:** Elektrodynamik, 3, Übungen, 1; Atomtheorien des Magnetismus, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in theoretischer Physik, 12 und 24. — **Ackeret:** Aerodynamik II: Flugtechnische Aerodynamik, 2, Übungen, 1. — **Kuhlmann:** Theoretische Elektrotechnik I, 5, IIIb, 1, Übungen, 1; Hochspannungstechnik, 2; Elektrotechnisches Laboratorium IIb und IIIa, 8; Diplomarbeiten

im Laboratorium; Wissenschaftliche Arbeiten im Laboratorium, 8, 12 und 16. — **Andronescu:** Grundzüge der theoretischen Elektrotechnik, 2. — **Rüst:** Photographie II, 1; Photographisches Praktikum, 2. — **Schild:** Theoretische Telegraphie und Telephonie, mit Leitung, 1. — **Trümpler:** Übungen im Berechnen von Gasgleichgewichten, 1 g; Die Messung von Gasen und Flüssigkeiten mit Stauorganen, 1 g. — **Wyss:** Die Kraftfelder in festen Körpern und ihre experimentelle Bestimmung, 1. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Deutschen Technischen Hochschule Prag Dr. Erwin Birk für anorganische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent für Chemie der Gerbstoffe an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Fritz Stather zum Leiter der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg, der Privatdozent für physikalische Chemie an der Universität Rostock Dr. Hermann Ulich zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent für medizinische Physik an der Technischen Hochschule Dresden Dr. med. Erich Saupe zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent an der Universität Greifswald Dr. Artur Schleede zum planmäßigen a. o. Professor für anorganische Strukturchemie an der Universität Leipzig, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule München Dr. Heinrich Lüers zum ord. Professor für angewandte Chemie insbesondere Gärungschemie ebenda.

Gesuche.

Theoretischer Physiker

mehrere Arbeiten (Hydrodynamik, Wellenmechanik),
sucht Assistentenstelle
an Universität oder technischer Hochschule.

Angebote erb. unt. **S.H.25** an den Verlag der Physik. Ztschr.

PHYSIKER

mit Assistenten- und Industrietätigkeit sucht zum 1. Oktober

Assistentenstelle

Zuschriften unter **S.H.27** an den
Verlag der „Physikal. Zeitschrift“

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis £ 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 16.20, im Ausland £ 5.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 9

Ausgegeben am 1. Mai 1930
Nr. 805. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

E. Nähring, Die Dispersion der Röntgenstrahlen. S. 401—418.

Originalmitteilungen:

P. Debye, Röntgeninterferenzen und Atomgröße. S. 419—428.

D. Vorländer, Über optisch leere, kristalline Flüssigkeiten und über die verschiedenen Arten der kristallinen Flüssigkeiten. S. 428—435.

A. Smits und J. de Gruyter, Untersuchungen über die Komplexität des Stickstoffs. S. 435—440.

E. Zinner, Fortschreitende Helligkeitsänderungen der Sterne. S. 440—447.

V. Pospíšil, Zur Erklärung der neuen ponderomotorischen Wirkung des Lichtes. S. 447—450.

K. Niemeyer, Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter elektrischer Schwingungen. S. 451—456.

F. Charola, Die Adsorptionsspektren der Dämpfe von Wismut und Antimon. S. 457—463.

Besprechungen:

A. Hay, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Bd. IV. S. 464.

Berichtigung. S. 464.

Tagesereignisse. S. 464.

Personalien. S. 464.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat

Quarz

Flußspat

Gips u. Glimmer

Steinsalz

Glas

B. Halle Nachf.

Optische Werkstätten

Berlin-Steglitz



Überragend

sind unsere überall bekannten
aschefreien Filter Nr. 589 und 590.

Mit unseren

Rundfiltern

Faltenfiltern

Extraktionshülsen

Filtrirpapieren in Bogen

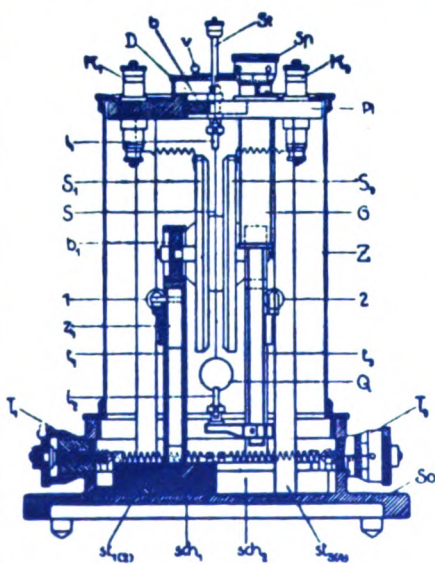
bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für
jedes Laboratorium.

*Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden
Interessenten, versenden wir kostenfrei.*

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinland

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

M Ü N C H E N



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvano-
meter und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über
einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 9

1. Mai 1930

Redaktionsschluß für Nr. 11 am 10. Mai 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

E. Nähring, Die Dispersion der Röntgenstrahlen. S. 401.

Originalmitteilungen:

P. Debye, Röntgeninterferenzen und Atomgröße. S. 419.

D. Vorländer, Über optisch leere, kristalline Flüssigkeiten und über die verschiedenen Arten der kristallinen Flüssigkeiten. S. 428.

A. Smits und J. de Gruyter, Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs. S. 435.

E. Zinner, Fortschreitende Helligkeitsänderungen der Sterne. S. 440.

V. Pospíšil, Zur Erklärung der neuen ponderomotorischen Wirkung des Lichtes. S. 447.

K. Niemeyer, Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter

elektrischer Schwingungen. S. 451.

F. Charola, Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Wismut und Antimon. S. 457.

Besprechungen:

A. Hay, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Bd. IV. S. 464.

Berichtigung. S. 464.

Tagesereignisse. S. 464.

Personalien. S. 464.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Dispersion der Röntgenstrahlen.

Von Erich Nähring.

Inhaltsübersicht.

- I. Geschichtlicher Überblick.
- II. Methoden zur Bestimmung des Brechungsindex.
- III. Theorie der Röntgendiffusion.
- IV. Die Resultate der experimentellen Untersuchungen und ihr Vergleich mit der Theorie.
- V. Literatur.

I. Geschichtlicher Überblick.

Schon gleich nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen, 1895, vermutete man, daß sie irgendwie dem gewöhnlichen optischen Licht ähnlich sein müßten. Gestützt wurden diese Vermutungen durch die Tatsache der geradlinigen Ausbreitung und der Unablenkbarkeit im magnetischen und elektrischen Feld. So lag der Gedanke nahe, auch bei ihnen die anderen Erscheinungen des Lichtes wie Brechung, Reflexion, Interferenz und Polarisierung zu suchen. Schon Röntgen selbst versuchte die Brechung mittels Prismen aus Wasser, Schwefelkohlenstoff, Glimmer, Hartgummi und Aluminium nachzuweisen, aber er fand keine meßbare Ablenkung der Strahlen. Ebenso erging es anderen Forschern wie Chapman(2), C. G. Barkla(1), Webster und Clark(74). Da also jeder Nachweis der Brechbarkeit der Röntgenstrahlen fehlte, so nahm man die Geschwindigkeit derselben in allen Medien als

gleich groß an. Inzwischen fanden zwar Walter und Pohl(73) u. a. die Beugung an Spalten, aber v. Laue und seinen Mitarbeitern blieb es vorbehalten, die Wellennatur der Röntgenstrahlen exakt nachzuweisen und eine genaue Wellenlängenmessung auszuführen. Auch theoretisch konnte v. Laue alle Interferenzerscheinungen erfassen. Es zeigte sich aber, daß die Lauesche Theorie nur als erste Annäherung zu betrachten ist. Eine Weiterführung der Theorie brachten in ihrer dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen C. G. Darwin(4) und etwas später P. P. Ewald(24). Ihre Untersuchungen ergaben, daß die Röntgenstrahlen in einem Medium mit einer Geschwindigkeit forteilten, die, wenn auch nur sehr wenig, von der Vakuumlichtgeschwindigkeit abweicht. Bei der Interferenz an Kristallen macht dies sich darin bemerkbar, daß die Bragg'sche Gleichung für verschiedene Ordnungen der Interferenz andere Werte ergibt. Experimentell war 1918 noch nichts über den Brechungsindex bekannt, auch reguläre Reflexion und Totalreflexion noch nicht gefunden. Einstein(18) weist zwar in diesem Jahre schon auf die Totalreflexion der Röntgenstrahlen auf Grund einer von Köhler entdeckten Erscheinung hin, aber es ist nicht bekannt, ob diesbezügliche Untersuchungen angestellt wurden. Da gelang es 1919 Stenström(68), die Abweichung vom Bragg'schen Gesetz experimentell nachzuweisen. Experimentell weitergeführt und

verbessert wurden seine Untersuchungen von Hjalmar (38). Im selben Jahre noch konnte Ewald (25, 26) zeigen, daß diese Abweichungen im Einklang mit seiner Theorie sind. Durch Messung der Abweichung vom Braggschen Gesetz war man nun in der Lage, den Brechungsindex für Röntgenstrahlen zu messen. So ist es ganz natürlich, daß zahlreiche Arbeiten darüber begonnen wurden und die Methode verbessert und die Meßgenauigkeit erhöht wurde. Es zeigte sich im Laufe der Untersuchungen immer mehr, daß die Dispersion in eine Formel gebracht werden konnte, die ganz analog der Drude-Lorentzischen Dispersionsformel des sichtbaren Lichtes gebaut ist. Im Jahre 1922 entdeckte Compton (3) die Totalreflexion der Röntgenstrahlen. Damit war nun ein Mittel gegeben, den Brechungsindex auch amorpher Substanzen wie Glas leicht zu messen. 1925 konnten Siegbahn (65) und Hjalmar die anormale Dispersion nachweisen, und es zeigte sich, daß diese anderen Gesetzen wie die der gewöhnlichen Optik gehorcht. Kallmann-Mark (46, 47) und Kronig (49) stellten dann, gestützt auf Arbeiten von Heisenberg, Kramers u. a., eine andere Dispersionsformel auf, die allerdings noch der Prüfung bedarf. Inzwischen wiesen Larsson, Siegbahn und Waller (54) die Brechung an Prismen nach. Weiter gelang es Ehrenberg und Mark (23) den Brechungsindex durch Verbreiterung der Spektrallinien und Ehrenberg und Jentsch (22) durch den reziproken Vorgang der Totalreflexion, durch den vom Spiegel ausgelösten Photostrom zu messen. Gerade in letzter Zeit sind sehr viele Arbeiten über Dispersion der Röntgenstrahlen von mittelharter Wellenlänge hinauf bis zu ganz weichen Röntgenstrahlen, bis zu 65 AE, nach den verschiedensten Methoden unternommen worden.

Im folgenden sollen nach Besprechung der einzelnen Untersuchungsmethoden die bis jetzt bestimmten Brechungsindizes mit den aufgestellten Theorien verglichen und erörtert werden.

II. Methoden zur Bestimmung des Brechungsindex.

Abweichung vom Braggschen Gesetz.

Die älteste Methode zur Bestimmung des Brechungsindex für Röntgenstrahlen ist die durch Bestimmung der Abweichung vom Braggschen Gesetz. Sie soll daher an erster Stelle besprochen werden.

In seiner Theorie der Röntgeninterferenzen nahm v. Laue die einzelnen schwingungsfähigen Gebilde, die Dipole, im Kristall als unabhängig voneinander schwingend an. Daraus ergibt sich die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen im

Medium als gleich mit der des Lichtes im Vakuum. Zu anderen Folgerungen kamen jedoch C. G. Darwin (4) und P. P. Ewald (24). Die Dipole werden nicht mehr als unabhängig voneinander schwingend angesehen, sondern die unter dem Einfluß der Primärwelle von jedem Dipol ausgehende Kugelwelle wirkt auf die Primärwelle wie auch auf die von anderen Dipolen ausgehenden Wellen in ganz bestimmter Weise ein. Dabei ändert sich die Phasenkonstante, d. h. die Geschwindigkeit der Röntgenwellen wird eine andere, was gleichbedeutend mit der Existenz eines Brechungsindex ist.

Eine unmittelbare Folge dieser Gedankengänge ist die Tatsache, daß eine bestimmte Netzebene nicht nur genau unter dem Braggschen Winkel ϑ_0 zu reflektieren vermag, sondern eine gewisse Anpassungsfähigkeit zeigt. Anschaulich werden diese Verhältnisse in den Ewaldschen Arbeiten durch Aufzeichnung des reziproken Gitters und der primären und reflektierten Strahlen dargestellt. Ewald (25) konnte zeigen, daß sich einseitig an den Braggschen Winkel ein Gebiet der Totalreflexion anschließt, wo sich also

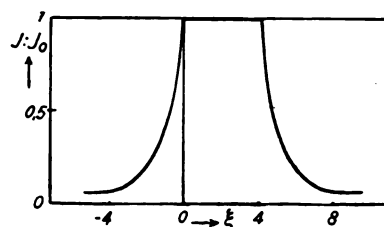


Fig. 1.

die gesamte Energie des auffallenden Primärstrahls in dem reflektierten in einem gewissen Winkelbereich wiederfindet; siehe Fig. 1.

Die Intensität des reflektierten Strahles ist in Bruchteilen der einfallenden Intensität als Funktion des Anregungsfehlers aufgetragen, und zwar ist dabei als Abszisse der dynamische Anregungsfehler

$$\xi = -\Omega \sin 2\vartheta_0 \Delta\vartheta$$

benutzt. Die Totalreflexion erstreckt sich dann von $\xi = 0$ bis $\xi = 4$.

Bei der Ausmessung der Spektrogramme mißt man die Mitte der Linien und berechnet daraus den Winkel ϑ_m , der mit dem wahren Braggschen Winkel ϑ_0 durch folgende Gleichung zusammenhängt

$$\vartheta_0 = \vartheta_m + \frac{2}{\Omega \sin 2\vartheta_0}$$

wo Ω der sogenannte „dynamische Widerstand“

bedeutet. Dieser ist definiert durch

$$\Omega = \frac{N}{2\pi} \frac{m}{e^2} (\omega_j^2 - \omega_0^2).$$

Er ist also abhängig von der Anzahl N der Dipole im cm^3 , der Masse m und Ladung e der Dipole, der Eigenfrequenz ω_j und der Frequenz ω_0 der einfallenden Welle. Aus ϑ_m berechnet sich bekanntlich die Wellenlänge zu

$$\lambda_m = 2d \frac{\sin \vartheta_m}{n} \quad (n = \text{Ordnung}).$$

Die wahre dem Winkel ϑ_0 entsprechende Wellenlänge ergibt sich dann zu

$$\lambda_0 = \lambda_m \left(1 + \frac{1}{\Omega \sin^2 \vartheta_0} \right).$$

Die Korrektur, die an dem gemessenen λ_m anzubringen ist, nimmt also wegen $\sin^2 \vartheta_0$ mit dem Quadrat der Ordnung der Reflexion ab.

Es ist nicht mehr $\lg \frac{\sin \vartheta_m}{n} = \text{const}$, sondern es wird

$$\lg \frac{\sin \vartheta_m}{n} = \text{const} - \frac{1}{A n^2}; \quad \left(A = \frac{\lambda_0^2}{4 d^2} \cdot \Omega \right).$$

Wie Ewald (25, 26, 27) weiter zeigt, ist

$$\frac{\mu^2}{1 - \mu^2} = -\frac{1}{2} \sum \frac{1}{\Omega_j},$$

wo μ der Brechungsindex bedeutet. Setzt man $\mu = 1 - \delta$ und vernachlässigt man δ^2 , so ergibt sich

$$\delta = - \sum \frac{1}{\Omega_j} = - \frac{1}{\Omega}.$$

Man kann aus diesen Abweichungen direkt δ messen, eine Methode, die zuerst Stenström (68) angewendet hat. Er berechnet δ aus der Abweichung zwischen der ersten und n -ten Ordnung nach folgender Beziehung.

$$\delta = \frac{\frac{\sin \vartheta_1}{1} - \frac{\sin \vartheta_n}{n}}{\frac{1}{\sin \vartheta_1} - \frac{1}{n \sin \vartheta_n}}.$$

Genauere Messungen wurden gleich darauf von Hjalmar (38) angestellt, die die Richtigkeit der Stenströmschen Resultate ergaben.

Eine Verbesserung dieser Methode brachten Bergen-Davis (6, 7, 8, 9) und seine Mitarbeiter. Sie schliften einen Kristall in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise an.

Der Kristall wird so gestellt, daß der einfallende Strahl mit der reflektierenden Netzebene den Bragg'schen Winkel φ und mit der Oberfläche den sehr kleinen Winkel ϑ bildet. Hier-

durch wird die Abweichung recht stark vergrößert und dadurch der Messung leichter zugänglich.

Bei der Bestimmung der Abweichung geht nur die halbe Breite des Bereiches der Totalreflexion ein. Man kann aber auch durch die

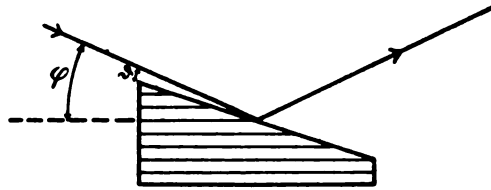


Fig. 2.

Gesamtbreite den Brechungsindex bestimmen, wie es W. Ehrenberg und H. Mark (23) getan haben. Sie maßen die Verbreiterung der an einem möglichst idealen Kristall reflektierten Strahlen und bestimmten daraus δ . Voraussetzung dieser Methode ist ein gut reflektierender Kristall ohne Mosaikstruktur.

Totalreflexion.

Die am meisten angewandte Methode zur Bestimmung von δ ist die der Totalreflexion. Sie wurde zuerst 1922 von A. H. Compton (3) angewandt, und seitdem wurde die größte Anzahl der Untersuchungen über die Dispersion der Röntgenstrahlen nach ihr ausgeführt. Sie hat vor den anderen Methoden den Vorzug, daß sie die genauesten Resultate bei den geringsten experimentellen Schwierigkeiten ergibt. Sie soll daher an dieser Stelle ausführlicher als die anderen Methoden besprochen werden.

Die theoretischen Voraussetzungen sind ganz die der gewöhnlichen Optik. Es ist auch hier $\cos \vartheta' = \mu$, wobei man bedenken muß, daß hier für den in der Optik üblichen Einfallswinkel der Glanzwinkel gesetzt ist. Der Grenzwinkel der Totalreflexion beträgt dann $\cos \vartheta_0 = \mu = 1 - \delta$. Umformung dieses Ausdruckes und Vernachlässigung der sehr kleinen Größe δ^2 ergibt für δ

$$\delta = \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_0.$$

Da die Abweichung des Brechungsindex von Eins für mittelharte Strahlen in der Größenordnung 10^{-6} liegt, so beträgt ϑ_0 nur einige Minuten, weshalb man auch setzen kann

$$\delta = \frac{1}{2} \vartheta_0^2.$$

Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß das Medium durchsichtig ist, d. h. für Röntgenstrahlen nur sehr geringe Absorption besitzt. Wie weit diese Voraussetzung erfüllt ist, werden wir im nächsten Abschnitt sehen.

Die Versuchsanordnung ist im allgemeinen folgende.

Ein schmales Bündel Röntgenstrahlen wird an einem Kristall monochromatisiert und dann an einem Spiegel, dessen δ gemessen werden soll, unter verschiedenen Winkeln reflektiert. Von einem bestimmten Winkel an, eben dem Grenzwinkel der Totalreflexion, wird die Intensität des reflektierten Strahles fast Null sein. Zur Registrierung des Intensitätsabfalls benutzt man eine photographische Platte oder eine Ionisationskammer. Bei ersterer Methode läßt sich aus den meßbaren Entfernungen der Grenzwinkel leicht bestimmen, während man bei der Messung mittels Ionisationsstromes eine Vorrichtung anbringen muß, die auch kleinste Drehungen des Spiegels genau abzulesen gestattet. Man macht dies tunlichst so, indem man den Spiegel an einem langen drehbaren Arm befestigt, dessen Drehungen mittels Mikroskop und Skala abgelesen werden können. Obacht ist zu geben, daß die Drehachse des Spiegels auch wirklich mit der Achse dieses Armes zusammenfällt und der Röntgenstrahl genau über die Drehachse geht. Das gleiche gilt natürlich auch für die photographische Methode. Fig. 3 zeigt die Anordnung.

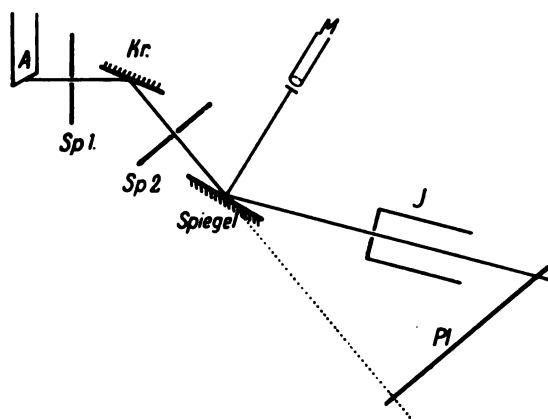


Fig. 3.

Die Messung mittels Ionisationsstromes hat den Vorteil, daß man den genauen Intensitätsverlauf auch in der Nähe des Grenzwinkels erfassen kann, was bei Medien mit Absorption von ausschlaggebender Bedeutung ist, wie weiter unten gezeigt wird. Natürlich ist dazu auch die photographische Methode geeignet, aber doch langwieriger und umständlicher.

Bei der Messung verfährt man nun so, indem man den Spiegel um einige Sekunden dreht, eine photographische Aufnahme macht oder ionometrisch die reflektierte Intensität bestimmt. Bei Anwendung der photographischen Methode je-

doch ist es besser, den Spiegel kontinuierlich mittels Uhrwerk zu drehen. Auf der Platte macht sich dann der Grenzwinkel als mehr oder minder scharfe Kante bemerkbar. Die Intensität der reflektierten Strahlen ist im allgemeinen so stark, daß sie bei einigermaßen adaptiertem Auge auf dem Leuchtschirm sichtbar wird. Man kann den Spiegel dann so drehen, daß der reflektierte Strahl um wenig unterhalb des Grenzwinkel

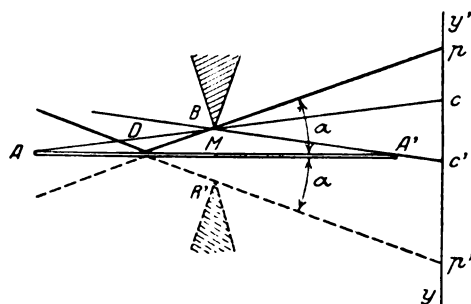


Fig. 4.

liegt und dann den Spiegel um einen kleinen Bereich von dieser Stellung an drehen. Dadurch wird die Expositionszeit bedeutend verringert. Bei Messung oberhalb 2 A.E. macht sich die Absorption in der Luft sehr störend bemerkbar, weshalb es zweckmäßiger ist, die ganze Anordnung ins Vakuum zu bringen, was bei den ganz langwelligen Röntgenstrahlen unerlässlich ist. Hierzu eignen sich sehr gut die verschiedensten Typen der Vakuumspektrographen.

Eine etwas abgeänderte Anordnung ist von Linnik und Laschkarew (58) getroffen, Fig. 4. Sie verwenden kein schmales Röntgenbündel, sondern lassen ein divergentes Strahlenbündel auf den feststehenden Spiegel fallen. Als Spalt wirkt nur eine Schneide, die vor der Mitte des Spiegels angebracht ist. Außerhalb cc' werden nur Strahlen gelangen, die vom Spiegel reflektiert werden. Die Genauigkeit wird noch erhöht, wenn man die ganze Anordnung um 180° drehen kann. Der

Grenzwinkel ergibt sich dann zu $\vartheta_0 = \frac{l}{2d}$, wo $l = pp'$ und d die Entfernung der Platte vom Spalt bedeuten. Diese Anordnung entspricht ganz der des Seemannschen Schneidenspektrographen, weshalb man diesen auch ohne weiteres verwenden kann, wie es neuerdings M. Schön (64) und auch Verf. getan haben.

Weiter läßt sich der Grenzwinkel bestimmen, wenn man mit zwei Spiegeln arbeitet, die einander parallel in den Strahlengang gestellt sind, eine Anordnung, wie sie von W. Linnik, W. Laschkarew, S. Hertzrücken (57) und unabhängig von ihnen vom Verf. benutzt wurde

Doch erreicht diese Methode nicht den Grad der Genauigkeit der anderen, da es sehr schwer ist, die Spiegel genau parallel zu stellen. Eine interessante Anwendung der letzten Methode machten F. Jentzsch und E. Nähring (43), indem sie ein Röntgenbündel total an einem Glasrohr reflektieren ließen und die Intensität in einer Ionisationskammer bestimmten, einmal mit einem zwischen Röntgenrohr und Ionisationskammer gestellten Glasrohr, das andere Mal ohne dasselbe. Es ergab sich dabei im ersten Falle eine zwei- bis dreifache Intensitätssteigerung, doch nur dann, wenn das Glasrohr gerade war. Die Anordnung

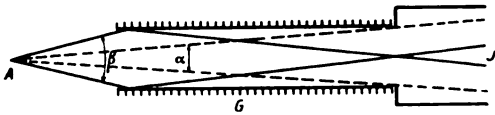


Fig. 5.

zeigt Fig. 5. Doch zur Bestimmung des Brechungsindex reicht die Genauigkeit dieser Anordnung nicht aus.

Bei Messung der Dispersion kommt es aber nicht darauf an, den Brechungsindex für eine bestimmte Wellenlänge zu bestimmen, sondern es interessiert vielmehr sein ganzer Verlauf in Abhängigkeit von λ , besonders aber in der Nähe einer Absorptionskante. Diesen Verlauf durch eine einzige Aufnahme zu erhalten, ermöglicht die Anordnung von J. A. Prins (62, 63). Sie ist ähnlich der Methode der gekreuzten Prismen der Optik. Die Strahlung wird an einem Kristall zerlegt und dann an einem Spiegel reflektiert, der senkrecht zum Kristall steht, siehe Fig. 6.

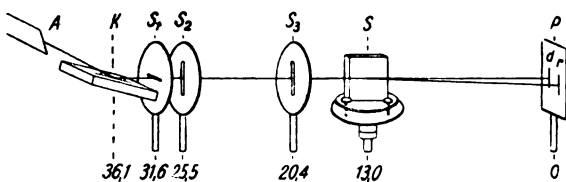


Fig. 6.

Die für jede Wellenlänge verschiedene Entfernung d ergibt, durch die Entfernung Spiegel—Platte dividiert, den Grenzwinkel der Totalreflexion für die betreffende Wellenlänge. Doch bedarf es hier recht langer Expositionszeiten, aber dennoch sind die Vorzüge dieser Methode bedeutend.

Auch durch Verschwinden der von einem gewöhnlichen Gitter gebeugten Röntgenstrahlen läßt sich der Grenzwinkel bestimmen. Wie Compton zuerst gefunden hat, werden die Röntgenstrahlen an einem gewöhnlichen Strichgitter gebeugt, wenn sie tangentiell, noch inner-

halb des Grenzwinkels der Totalreflexion, auf das Gitter fallen. Neben dem reflektierten Strahl erhält man zu beiden Seiten die an dem Gitter gebeugten Strahlen, das innere und das äußere Beugungsspektrum. Bei Steigerung des Glanzwinkels verschwinden zuerst die äußeren Beugungsspektren höherer Ordnung usw., bis das äußere Spektrum ganz verschwunden ist, sobald der Grenzwinkel der Totalreflexion erreicht ist. Hieraus läßt sich also bei sukzessiver Drehung des Gitters der Grenzwinkel bestimmen, eine Methode, die Thibaud (69, 70) bei der Bestimmung des Brechungsindex für Wellenlängen bis 65 A.E. angewendet hat.

Bei den bisher beschriebenen Anordnungen wurden die Röntgenstrahlen an einem ebenen Spiegel reflektiert. Wie Kellermann (71) zeigt, lassen sich zur Reflexion auch Zylinderspiegel verwenden. Ein nahezu paralleles Bündel fällt auf den Spiegel mäßiger Krümmung. Auf einer senkrecht zum vorbeigehenden Strahl aufgestellten photographischen Platte sieht man den durch den Primärstrahl bedingten Schwärzungsstrich durch Totalreflexion am Zylinderspiegel verbreitert. Diese Verbreiterung ist abhängig von dem Abstand q der Platte von der Zylinderachse, dem Radius r des Zylinders und dem gesuchten Grenzwinkel ϑ_0 . Formelmäßig dargestellt ergibt sich die Verbreiterung zu

$$p = 2q\vartheta_0 + \frac{3}{2}r\vartheta_0^2 - \frac{r}{8}\vartheta_0^4 \dots$$

Die Bestimmung des Brechungsindex durch den Grenzwinkel der Totalreflexion setzt voraus, daß das Medium für die betreffende Strahlung durchsichtig ist. Nur dann ergibt sich nach den Fresnelschen Reflexionsformeln ein steiler Intensitätsabfall an diesem Grenzwinkel. Sobald aber die Absorption größer wird, wird auch diese Grenze verwaschener. Um diesen Vorgang rechnerisch zu erfassen, genügen nicht mehr die einfachen Fresnelschen Formeln, sondern sie müssen durch die der Metalloptik ersetzt werden, in die neben dem Brechungsindex auch noch der Absorptionskoeffizient eingeht.

Für Röntgenstrahlen sind die Medien aber keineswegs so durchlässig, wie es etwa Glas für gewöhnliche Lichtstrahlen ist, andererseits sind die Metalle aber wieder durchlässiger für Röntgenstrahlen als für letztere. Im Gebiet der Röntgenstrahlen werden wir uns in einem Gebiete bewegen, das zwischen dem für sichtbare Strahlen durchlässigen und ganz undurchlässigen Gebiet liegt. Bei Röntgenstrahlen werden wir streng genommen garnicht von einer Grenze der Totalreflexion sprechen dürfen. Diese Vermutung ist schon frühzeitig aufgetaucht und experimentell auch bestätigt worden. Prins u. a.

ersetzen schon die Fresnelschen Formeln durch die der Metalloptik. Eine besonders einfache Formel, nach der sich leicht die Reflexion für jeden Reflexionswinkel berechnen läßt, ist von F. Jentzsch (41) aufgestellt und auch experimentell quantitativ von F. Jentzsch und E. Nähring (45) bestätigt worden. Im folgenden soll daher näher auf diese Formeln eingegangen werden.

Wie schon erörtert, ist die Absorption bei dem Verlauf des Intensitätsabfalls an der Grenze der Totalreflexion zu berücksichtigen. Man genügt dieser Bedingung, indem man wie in der Optik den Brechungsindex komplex ansetzt. In der Form $s = n - i\kappa$, wo n der gewöhnliche Brechungsindex und κ der wellenoptische Absorptionsindex bedeuten.

Bildet man das Verhältnis der reflektierten Intensität zur einfallenden, und zwar parallel zur Einfallsebene, so ergibt sich nach Fresnel

$$\frac{R_p}{E_p} = \frac{n^2 \cos \varphi - \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi}}{n^2 \cos \varphi + \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi}}$$

(φ = optischer Einfallswinkel)
(ϑ = $90^\circ - \varphi$).

Die Einführung des komplexen Brechungsindex ergibt dann unter Vernachlässigung der quadratischen Glieder von δ und der Gleichsetzung von $\tan \vartheta = \sin \vartheta = \vartheta$ den Ausdruck

$$R = \frac{R_p}{E_p} = \frac{1 - aq + a^2/2}{1 + aq + a^2/2},$$

wobei bedeuten R das Verhältnis der reflektierten Intensität zur einfallenden und a ein Wert, der gegeben ist durch

$$a^2/2 = q^2 - 1 + \sqrt{(q^2 - 1)^2 + k^2}.$$

q ist das Verhältnis des Glanzwinkels zum

$$\text{Grenzwinkel } q = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{\vartheta}{1/2 \delta}$$

$$\delta = 1 - n^2$$

$$k = \frac{\kappa}{\delta}.$$

κ , der wellenoptische Absorptionskoeffizient, hängt mit dem geometrischen Absorptionskoeffizienten durch $\kappa = \frac{\mu \cdot \lambda}{4\pi}$ zusammen.

Diese Formeln wurden vom Verf.¹⁾ (45) an Silber mit $W\alpha L$, CuK und CrK -Strahlungen quantitativ geprüft. Innerhalb der Meßgenauig-

keit ergab sich die quantitative Übereinstimmung des Experimentes mit der Theorie, siehe Fig. 7. Die Abhängigkeit der Reflexionskurven von der Wellenlänge zeigt Fig. 8.

Der Intensitätsabfall wird flacher, je größer die Wellenlänge ist, und von einer bestimmten Wellenlänge an beginnt die Reflexionskurve schon von der Nullstellung an allmählich zu sinken.

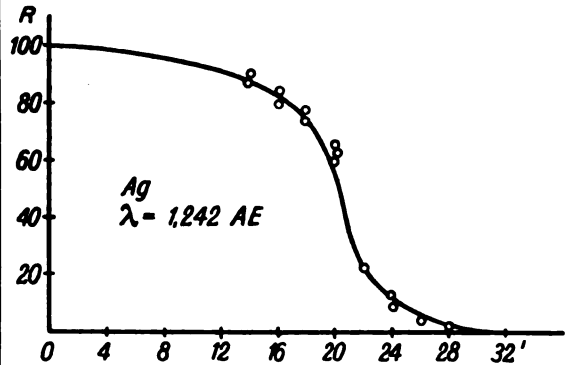


Fig. 7.

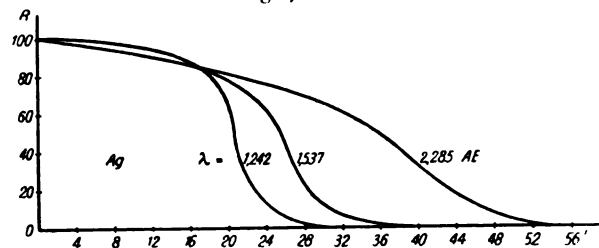


Fig. 8.

Wir sehen aber auch, daß ziemlich beträchtliche Reflexion noch außerhalb des Grenzwinkels stattfindet.

Berechtigt ist nun die Frage: Kann man denn überhaupt den Brechungsindex durch Totalreflexion bestimmen? Bei der kürzesten Wellenlänge ohne Zweifel, denn hier wirkt sich der Intensitätsabfall nur in einem sehr kleinen Winkelbereich aus, der kleiner als der Genauigkeitsbereich ist. Jedoch bei mittelharter Strahlung ist es nicht immer erlaubt. Forster (31) konnte zwar zeigen, daß das Auge automatisch auf die Wendetangente der Reflexionskurve einstellt und daß die Abweichung von dem wirklichen Grenzwinkel nur klein ist, jedenfalls kleiner als die Meßgenauigkeit. Wie weit aber dies für längere Wellenlänge, etwa von 1,9 A.E. an gültig ist, bedarf noch der Prüfung. Die genaueste Methode ist jedenfalls die Bestimmung der ganzen Reflexionskurve, was bei langwelligen Röntgenstrahlen unerläßlich ist, wie Messungen von Thibaud z. B. zeigen.

Da die Röntgenstrahlen bekanntlich eine rund 1000mal kleinere Wellenlänge haben als das optische Licht, so werden für Röntgenstrah-

1) Diese Untersuchung wie auch die über den Brechungsexponenten der Schott-Gläser und über Reflexion an Glasröhren wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft ausgeführt, weshalb ihr auch an dieser Stelle gedankt sei.

len auch die bestpolierten Spiegel rauh sein, d. h. man dürfte keine reguläre, sondern nur diffuse Reflexion erwarten. Für Röntgenstrahlen müßten schon Unebenheiten molekularer Größe störend wirken. Wie aber F. Jentzsch (42) zeigt, ist ein Spiegel für Röntgenstrahlen bei tangentiellm Einfall noch dann brauchbar, wenn er es für optisches Licht bei senkrechtem Einfall ist.

Die Rauigkeit h , d. h. der größte Abstand der höchsten und tiefsten Spiegelstellen voneinander senkrecht zur Oberfläche ist mit der maximalen Wegdifferenz Δ zweier reflektierten Strahlen durch folgende Beziehung verknüpft

$$\Delta = 2 h \sin \vartheta.$$

Nach F. Jentzsch muß zum Zustandekommen einer scharfen Abbildung $\Delta \leq \frac{\lambda}{4}$ sein. Daraus ergibt sich, daß der Spiegel noch bis zu einem Winkel von $\sin \vartheta = \frac{\lambda}{8h}$ regulär reflektiert.

Nun hat aber Millikan im äußersten Ultraviolett Reflexionsgitter bei fast senkrechtem Strahleneinfall bis zu $\lambda = 144$ A. E. verwenden können. Es ergibt somit für die Rauigkeit seines Spiegels

$$h \leq \frac{\lambda}{8}; \quad h \leq 18 \text{ A. E.}$$

Nimmt man diese Rauigkeit als gegeben an, so ergibt sich für CrK_α ($\lambda = 2,3$ A. E.) der Grenzwinkel der regulären Reflexion aus $\vartheta > \frac{\lambda}{8h}$ zu $\vartheta > 50'$, Werte, die oberhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion liegen. Bei der Ableitung der Formel war als Voraussetzung das Zustandekommen der Reflexion allergrößte Schärfe angenommen. Läßt man diese fallen, so kommt man zu Winkeln von rund 2° .

Nach diesen Gedankengängen scheint also die reguläre Reflexion für Röntgenstrahlen bei den für die Totalreflexion in Frage kommenden Winkeln gesichert. Allerdings bedarf es noch einer genauen Nachprüfung der Formel von Jentzsch, aber es ist kaum anzunehmen, daß sich erhebliche Differenzen zeigen werden.

Photostrom.

Des reziproken Vorganges der Totalreflexion, der Messung der absorbierten Energie, zur Bestimmung des Brechungsindex bedienten sich W. Ehrenberg und F. Jentzsch (22).

Fällt ein Röntgenstrahl auf einen Metallspiegel, so wird die von ihm absorbierte Energie Photoelektronen auslösen, während bei Totalreflexion der Photostrom verschwinden muß.

Ehrenberg und Jentzsch bestimmten die Intensität des ausgelösten Photostromes in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlen zum Spiegel. Der Metallspiegel befand sich in der Mitte eines Messingtopfes und war leitend mit ihm verbunden und auf -200 Volt aufgeladen. Mittels eines Elektrometers wurde die Aufladung einer isoliert in den Messingtopf hineinragenden Elektrode gemessen. Die erhaltenen Kurven, Fig. 9, zeigen ein scharfes

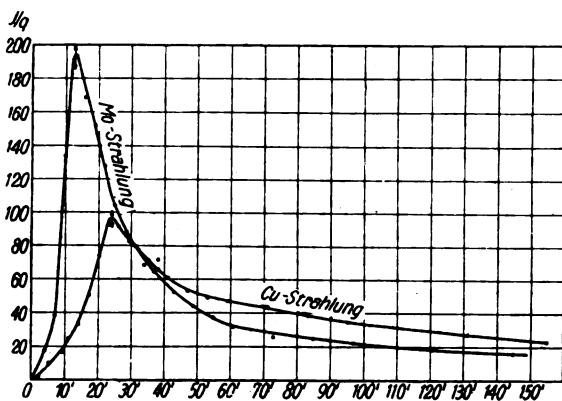


Fig. 9.

Maximum, das ziemlich gut mit dem theoretischen und dem aus anderen Methoden bestimmten Grenzwinkel übereinstimmt.

Die Brechung am Prisma.

Wie schon oben erwähnt, suchten schon Röntgen u. a. die Brechung am Prisma. Sie benutzten Prismen vom brechenden Winkel von etwa 30° . Aber es gelang ihnen nicht, eine Ablenkung positiv nachzuweisen. Da sie ihre Prismen in symmetrischer Stellung benutzten, also die Ablenkung ein Minimum war, so ist wegen der äußerst geringen Abweichung des Brechungsindex von Eins ihr negatives Resultat nur zu verständlich.

Gestützt auf Rechnungen von Waller unternahmen 1924 Larsson, Siegbahn und Waller (54) nochmals diese Untersuchungen. Im Gegensatz zu den früheren Forschern benutzten sie die Prismen in solcher Stellung, daß die Ablenkung ein Maximum sein mußte, was sie dadurch erreichten, daß sie den Strahl streifend auf fallen ließen und Prismen mit großem brechenden Winkel benutzten. Auf der hinter dem Prisma aufgestellten photographischen Platte zeigten sich dann auch wirklich neben dem direkten Strahl die abgelenkten. Doch ist diese Methode lange nicht so genau wie die der Totalreflexion, vor allem bedarf es hier wegen der starken Absorption recht langer Belichtungszeiten, so daß diese

Methode zur Bestimmung des Brechungsindex wohl nur in seltenen Fällen in Frage kommt.

Genauer jedoch ist die Verwendung des Ionisationsspektrometers zur Messung des Ablenkungswinkels des gebrochenen Strahles, eine Anordnung, wie sie zuerst von Bergen Davis und C. M. Slack (9) benutzt wurde. Man schaltet hier einfach das Prisma in den Strahlengang vor den Kristall. Um wieder Reflexion zu erhalten, muß man den Kristall nachdrehen. Der Winkel, um den man nachgedreht hat, ist dann ein Maß für den Brechungsindex. Auf diese Weise wurde der Brechungsindex für ein Kupferprisma für CuK_α und CuK_β bestimmt. Es zeigte sich aber, daß eine Verschiebung auch schon durch unsymmetrische Absorption eintritt, die einen Brechungsexponenten vortäuscht. Um diesen Fehler zu eliminieren, benutzten Bergen Davis und C. M. Slack (9,66) bei ihren weiteren Versuchen das Doppelröntgenspektrometer. Hier wird das Prisma in symmetrischer Stellung in den Strahlengang zwischen die beiden

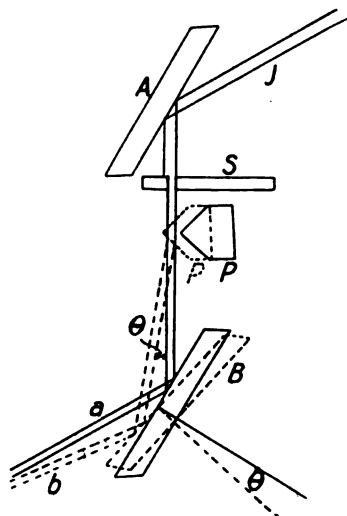


Fig. 10.

Kristalle gebracht und wiederum die Ablenkung durch die Drehung des zweiten Kristalls gemessen. Fig. 10 gibt eine schematische Zeichnung dieser Versuchsanordnung wieder.

Diese Methode ist bei weitem genauer als die photographische. Davis und Slack geben als Genauigkeit etwa 5 Proz. an, wobei sie den Winkel, um den sie den Kristall drehen mußten, um 0,1" genau ablesen konnten. Der entstehende Fehler liegt in der Bestimmung des brechenden Winkels und in der Schwierigkeit, das Prisma genau symmetrisch zum Strahl zu stellen. Fig. 11 gibt eine durch Brechung an einem Aluminiumwürfel erhaltene Kurve wieder.

A ist die direkte ohne Prisma erhaltene Kurve, während B sich nach Einschalten des Prismas ergibt.

Aus der Verschiebung θ des Maximums erhält man dann δ durch die Beziehung $\delta = -\frac{1}{2} \theta \operatorname{ctg} \frac{R}{2}$, wo R der brechende Winkel bedeutet.

Ein Blick auf Fig. 11 zeigt, daß die Halbwertsbreite beider Kurven dieselbe ist. Bei der

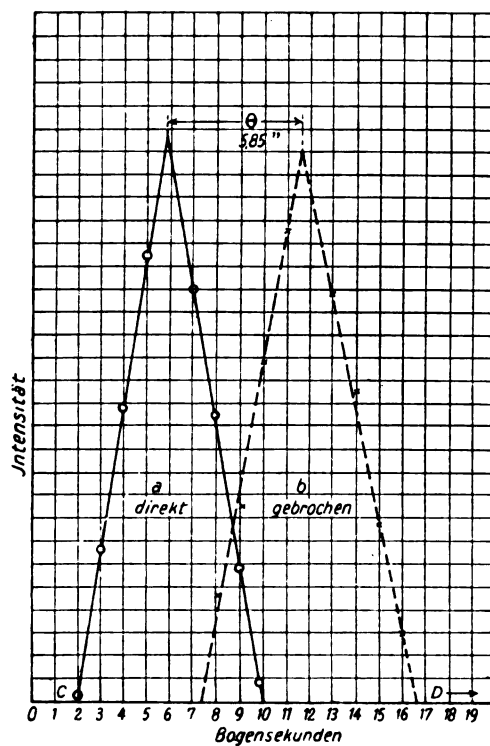


Fig. 11.

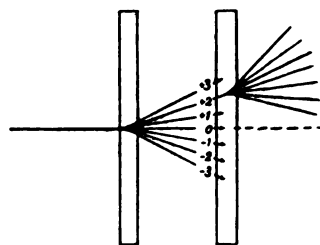


Fig. 12.

Untersuchung an einem Prisma mit körniger Substanz aber zeigte sich, daß die Kurven stark verbreitert wurden, um 50–60", je nach der Prismenstellung. Der Grund dafür ist nach C. M. Slack und R. v. Nardroff (60) darin zu suchen, daß ein paralleles Bündel durch jedes

kleinste Element, das kugelförmig vorausgesetzt sei, gestreut wird, wie Fig. 12 zeigt.

Jeder so gebeugte Strahl wird an benachbarten Körnchen in derselben Weise gestreut usw., was als Endeffekt eine verbreiterte Reflexionskurve ergibt, siehe Fig. 13. Nach v. Nardroff

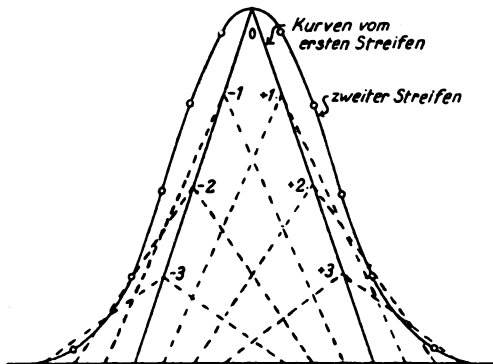


Fig. 13.

beträgt für einen Strahl, von der Breite W nach Passieren des brechenden körnigen Materials die Breite

$$W = (w_0 + 2a_0^2)^{1/2},$$

$$\text{wo } a_0 = 2\delta \left[n \log \frac{2}{\delta} + 1 \right]^{1/2} \text{ ist}$$

(n = Anzahl der brechenden Kugeln).

Kennt man die Gesamtmasse, so kann man aus w und dieser die Größe der Teilchen bestimmen. So ergab sich bei der Brechung an körnigem Graphit nach den Untersuchungen von Slack und v. Nardroff ein mittlerer Teilchendurchmesser von 0,0035 cm.

III. Theorie der Röntgendiffusion.

Die erste Theorie der Röntgendiffusion wurde von C. G. Darwin (4) und P. P. Ewald (24) gegeben. Ihr, wie allen Dispersionstheorien, liegt folgender Gedankengang zugrunde.

Um zu der Beziehung zwischen Strahlung und Materie zu kommen, wie sie das Experiment gezeigt hat, denkt man sich das Atom durch Oszillatoren ersetzt, die, quasielastisch an ihre Ruhelagen gebunden, unter dem Einfluß der primären Welle in gezwungene Schwingungen geraten und Kugelwellen aussenden. Durch Interferenz dieser sekundären Wellen mit der primären entsteht eine neue Welle mit veränderter Fortpflanzungsgeschwindigkeit, also das, was wir als Brechungsindex bezeichnen.

Die mathematische Entwicklung dieses Gedankenganges führt zu der bekannten klassischen

Dispersionsformel

$$n^2 - 1 = \sum_j \frac{N e_j^2 f_j}{\pi m_j v_j^2 - v^2},$$

wo N die Anzahl der Oszillatoren in cm^3 , e und m ihre Ladung und Masse, v_j ihre Eigenfrequenz und v die Frequenz der Primärwelle bedeuten.

Die Eigenfrequenz wird im optischen Gebiet gleich der einer Absorptionslinie gesetzt. Weiter geht noch der Faktor f_j ein, der die Anzahl der Dispersionselektronen mit der Eigenfrequenz v_j angibt, eine Größe, die in der klassischen Theorie nicht bestimmbar ist. Im Nenner müßte eigentlich noch die sogenannte Dämpfungskonstante $i\gamma v$ stehen, die aber nur in unmittelbarer Nähe einer Absorptionskante von Bedeutung ist.

Da für Röntgenstrahlen der Brechungsindex nur sehr wenig von Eins abweicht, so kann $n^2 - 1 = 2(n - 1) = -2\delta$ gesetzt werden. Setzt man weiter für v_j die Frequenz der Absorptionskante und für f_j die Anzahl Elektronen der betreffenden Schale, so ergibt sich die klassische Dispersionsformel für Röntgenstrahlen zu

$$\delta = \frac{e^2 N}{2\pi m} \sum_j Z_j \frac{1}{v_j^2 - v^2}$$

(e und m Daten des Elektrons).

In einem Gebiet hinreichend weit von einer Absorptionskante entfernt, kann man v_j gegen v vernachlässigen und man erhält

$$\delta = \frac{e^2 N Z}{2\pi m v^2} = \frac{e^2}{2\pi m} N Z \lambda^2.$$

Eine Umformung ergibt

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi m} \frac{L \cdot s}{A} Z \lambda^2 = 2,7 \cdot s \cdot \frac{Z}{A} \lambda^2 \cdot 10^{-6}.$$

Es ist hier N , die Anzahl der Atome in cm^3 , ersetzt durch

$$\frac{\text{Loschmidtsche Zahl } L \cdot \text{Dichte } s}{\text{Atomgewicht } A}.$$

Die Berechtigung der Gleichsetzung von $f_j = Z_j$ ergibt sich aus der Quantentheorie der Dispersion. Sie führt formal zu derselben Gleichung, nur muß man hier die Eigenfrequenz des Oszillators ersetzen durch die Sprungfrequenz des Überganges von einem Zustand i in den Zustand j . Unter Einführung des Wahrscheinlichkeitsfaktors A_{ij} für den Übergang $i \rightarrow j$ und der Einsteinschen statistischen Gewichte g_i und g_j der Quantenzustände i und j erhält man die quantentheoretische Dispersionsformel

$$n^2 - 1 = \frac{e^2}{\pi m} \sum_j N_j \sum_i \frac{A_{ij} g_i \tau_{ij}}{v_{ij}^2 - v^2}.$$

τ_{ij} bedeutet die klassisch berechnete Abklingungszeit des Oszillators.

$$\tau_{ij} = \frac{3mc^2}{8\pi^2 e^2 \nu_{ij}^2}.$$

Es ergibt sich dann

$$f_{ij} = A_j^i \frac{g_i}{g_j} \frac{\tau_{ij}}{3}.$$

Die Ableitung dieser Formel ist in allen größeren Lehr- und Handbüchern zu finden, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen werden soll.

Berücksichtigen wir die Tatsache, daß sich im Gebiet der Röntgenstrahlen die Atome im Normalzustand i befinden, und betrachten wir ein Gebiet hinreichend weit von einer Absorptionskante entfernt, so wird obige Formel zu

$$\begin{aligned} n - 1 &= - \frac{e^2 N}{2\pi m \nu^2} \sum A_j^i \frac{\tau_{ij}}{3} \frac{g_i}{g_j} \\ &= - \frac{\pi^2 N}{2\pi m \nu^2} \sum f. \end{aligned}$$

Nach dem sogenannten f -Summensatz von H. Kuhn und W. Thomas ist aber $\sum f = Z$, so daß wir schließlich erhalten

$$1 - n = \delta = \frac{e^2}{2\pi m} \cdot \frac{Z}{\nu^2} = 2,7 \cdot 5 \cdot \frac{Z}{A} \lambda^2 \cdot 10^{-6}.$$

Wir sehen, daß diese quantentheoretisch gewonnene Formel im Einklang mit der klassischen Dispersionsformel ist, weshalb also die für das Röntgengebiet gemachte Umformung der optischen Dispersionsformel berechtigt war.

Bei den bisherigen Betrachtungen haben wir uns in einem Gebiet bewegt, das weit von einer Absorptionskante entfernt war. Bei Annäherung an sie wird sich ihre Frequenz bemerkbar machen, und wir müssen ihrem Einfluß Rechnung tragen. Die klassische Betrachtung führt in diesem Falle zu

$$\delta = \frac{N e^2}{2\pi m} \sum \frac{Z_j}{\nu_j^2 - \nu^2},$$

wo für ν_j die Frequenz der Absorptionskante einzusetzen wäre. Dies ist aber nicht streng gültig, weil bekanntlich die Absorptionskante nicht einer Absorptionslinie im Optischen entspricht. Aus der Kenntnis des Röntgenabsorptionsspektrums weiß man, daß sich an die Absorptionskante eine kontinuierliche Folge von Absorptionsfrequenzen anschließt. Die Quantentheorie der Dispersion fordert, daß die sogenannten Ersatzoszillatoren kontinuierlich über den ganzen Frequenzbereich von $\nu = \nu_j$ bis $\nu = \infty$ verteilt werden. Eine solche Verteilung haben H. Kallmann und H. Mark (46, 47) und später R. de L. Kronig (49) angenommen. Unter Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten kommen sie zu einer

Verteilung, die proportional $\frac{1}{\nu^3}$ ist. Es ergibt sich dann nach Kallmann-Mark folgende Dispersionsformel

$$\delta = \frac{e^2 N}{2\pi m} \sum_j Z_j \left(\frac{1}{\nu^2} + \frac{\nu_j^2}{\nu^4} \ln \left(\frac{\nu_j^2 - \nu^2}{\nu_j^2} \right) \right).$$

Für große Frequenzen geht diese Formel in die schon abgeleitete

$$\delta = \frac{e^2 N}{2\pi m \cdot \nu^2} \cdot \sum Z$$

über.

Bei Betrachtung der Dispersionskurven nach Drude-Lorentz und Kallmann-Mark sieht man folgendes, Fig. 14.

Während in der Nähe einer Absorptionskante δ nach Drude-Lorentz rapide ansteigt und jenseits der langwelligen Seite von $-\infty$ wieder zu steigen beginnt, fällt nach Kallmann-Mark

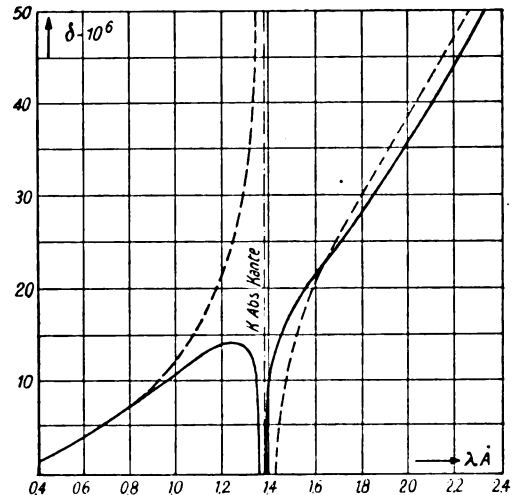


Fig. 14.

δ auf beiden Seiten der Kante auf $-\infty$. In der Kante selbst werden beide Formeln unbestimmt. Man darf in der Kante selbst die Dämpfung nicht mehr vernachlässigen. Im Gebiet weit von der Kante fallen beide Kurven zusammen, wie ja auch schon die Formeln zeigen.

Durch das Experiment ist, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, die Kallmann-Mark-Formel, wenn auch nicht quantitativ, so doch aber qualitativ bestätigt worden. Sie soll daher näher betrachtet werden, und zwar in der übersichtlicheren Form von J. A. Prins (63).

Für mehrere Oszillatoren ($N_j; \omega_j$) lautet die Dispersionsformel, wie oben gezeigt

$$n - 1 = \frac{2\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + k\omega i},$$

wo k die Dämpfung angibt. Setzt man den Brechungsindex komplex an $n = 1 - \alpha - \beta i$ an, so ergibt die Trennung des reellen Bestandteils vom imaginären

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j(\omega^2 - \omega_j^2)}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + k^2 \omega^2}$$

$$\beta = \frac{2\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j k \omega}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + k^2 \omega^2}$$

Nehmen wir nun weiter mit Kallmann-Mark das $\frac{1}{\nu^3}$ -Verteilungsgesetz der Oszillatoren an, so erhält man bei Berücksichtigung der K -Absorption schließlich für beide Koeffizienten für die langwellige Seite:

$$\alpha_k = \frac{2\pi e^2 N_k}{m} \frac{1}{\omega_k^2 x^2} \left[1 + \frac{\ln(1 - x^2)}{x^2} \right]$$

$$\beta_k = \frac{2\pi e^2 N_k}{m} \frac{\kappa}{\omega_k^2 x^3} \left[\frac{2 - x^2}{1 - x^2} + \frac{2 \ln(1 - x^2)}{x^2} \right]$$

für die kurzwellige Seite:

$$\alpha_k = \frac{2\pi e^2 N_k}{m} \frac{1}{\omega_k^2 x^2} \left[1 + \frac{\ln(x^2 - 1)}{x^2} - \frac{2\pi\kappa}{x^3} \right]$$

$$\beta_k = \frac{2\pi e^2 N_k}{m} \frac{\kappa}{\omega_k^2} \left[\frac{x^2 - 2}{x^2 - 1} + \frac{2 \ln(x^2 - 1)}{x^2} \right] \frac{\kappa}{x^3} + \frac{\pi}{x^4}$$

wobei $\frac{\omega}{\omega_k} = x$ und $\kappa = \frac{k}{\omega_k}$ gesetzt werden. Dazu sind dann noch die entsprechenden Ausdrücke für die L -Absorption zu addieren. Für ein Gebiet weit von der Kante entfernt sind die Elektronen als frei zu betrachten, und man erhält auch hier dann die bekannte Formel

$$\alpha = \delta = 2,7 \cdot s \cdot \frac{Z}{A} \lambda^2 \cdot 10^{-6}.$$

Der Dämpfungsfaktor $\kappa = \frac{k}{\omega_k}$ hat nur eine Bedeutung in allernächster Nähe der Kante selbst, und man kann ihn im allgemeinen vernachlässigen. Man erhält dann an der kurzwelligen Seite für β_k

$$\beta_k = \frac{2\pi e^2 N_k \omega_k^2}{m \omega^4} = 1,40 \cdot 10^{-13} \frac{\lambda^4}{\lambda_k^2} \cdot N_k.$$

Daraus ergibt sich der Absorptionskoeffizient zu

$$\mu_k = \frac{2\omega\beta_k}{c} = a \cdot \frac{\lambda^3}{\lambda_k^2} N_k.$$

Diese Formel gibt den experimentellen Absorptionskoeffizienten wieder; doch wird die Übereinstimmung mit dem Experiment noch eine bessere, wenn man für Z_k nicht Zwei, sondern eine kleinere Zahl setzt, eine Bedingung, die auch

für die Dispersionselektronen gilt, wie R. de L. Kronig und H. A. Kramers (50) näher ausgeführt haben. Natürlich gilt auch für die L -Elektronen Entsprechendes.

Nach P. P. Ewald (24, 25, 26, 27, 28) darf man aber nur bei amorphen und mikrokristallinen Substanzen von einem Brechungsindex als Materialkonstanten reden. Bei Kristallen jedoch ist dies nicht mehr ohne weiteres erlaubt. Sobald ein Kristall unter dem Bragg'schen Winkel reflektiert, wird die Wechselwirkung der Dipole eine andere sein und es wird ein anderer Brechungsindex die Folge sein. Ist der Kristall so gestellt, daß keine Netzebene reflektiert, so ist für einen isolierten Röntgenstrahl die Ausbreitung durch die gewöhnliche Dispersionstheorie bestimmt.

IV. Die Resultate der experimentellen Untersuchungen und ihr Vergleich mit der Theorie.

Silber.

Umfassende Dispersionsmessungen wurden von R. Forster (31) und E. Dershem (14), Einzelmessungen von A. H. Compton (3), E. Edwards (19), R. Doan (17), Bergen Davis und C. M. Slack (9) und W. Ehrenberg und F. Jentzsch (22) ausgeführt. Ihre Resultate zeigt Tab. I.

Tabelle I.
Brechungsindex von Silber.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$	Methode	Beobachter
0,558	3,38	Totalreflexion	Forster (31)
0,708	5,61	"	"
0,708	5,85	Prisma	Davis-Slack (9)
0,708	5,76	Totalreflexion	Doan (17)
0,708	9,6	Photostrom	Ehrenberg-Jentzsch (22)
1,279	21,5	Totalreflexion	Compton (3)
1,537	26,64	"	Forster (31)
1,537	29,9	Photostrom	Ehrenberg-Jentzsch (22)
1,537	30,0	Totalreflexion	Doan (17)
1,752	34,8	"	Forster (31)
1,932	41,86	"	"
2,285	59,4	"	"
bis			
7	666	"	Dershem (14)

Die Abweichungen der einzelnen Beobachter sind teils in der Meßgenauigkeit, teils in der Oberflächenbeschaffenheit der Spiegel begründet.

Den Verlauf der Dispersionskurve von 0,5 bis 2,4 AE. nach Forster zeigt die Kurve Fig. 15. Die gestrichelten Kurven geben den Verlauf nach der Formel von Drude-Lorentz an, einmal mit Berücksichtigung von 45 Elektronen,

andermal mit 47 Elektronen, wenn also sämtliche 47 Elektronen des Silbers als frei angenommen werden. Die gemessene Kurve nähert sich der mit 45 Elektronen. Es ist also erlaubt, in diesem Gebiet die Drude-Lorentz-Formel anzuwenden. Die Abweichung wird zwar mit zunehmender Wellenlänge größer, welches seinen Grund wohl darin hat, daß bei zunehmender Wellenlänge wegen der zunehmenden Absorption der Verlauf der Intensitätskurve an dem Grenzwinkel flacher

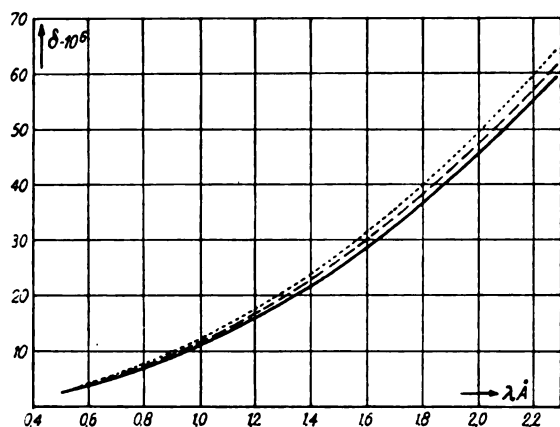


Fig. 15.

wird, weshalb die Genauigkeit in der Bestimmung des Grenzwinkels sinkt.

Für ein Gebiet, in welchem die L -Absorptionen liegen, geben Dershems Kurven den Verlauf der Dispersion an. Diese Messungen sind

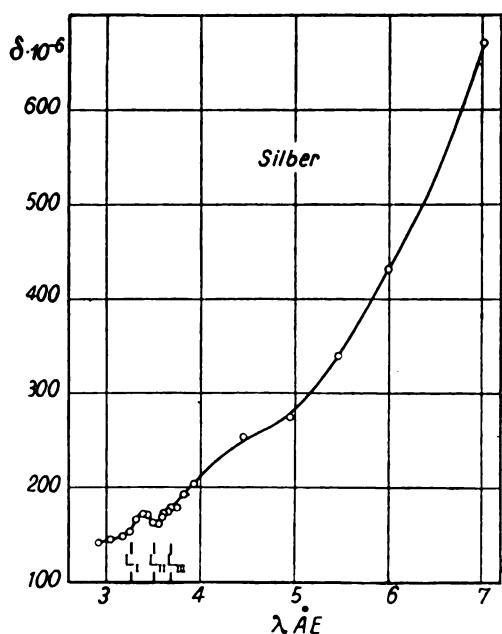


Fig. 16.

besonders wertvoll, da sie erlauben, zwischen der Drude-Lorentz-Formel und der von Kallmann-Mark auch für die L -Kanten zu entscheiden. Wie Fig. 16 zeigt, befindet sich an der L_I -Kante eine größere Senkung, während die L_{II} - und L_{III} -Kanten durch eine gemeinsame Senke mitten zwischen ihnen markiert sind.

Zusammenfassend zeigen die Messungen, daß in der Nähe der Absorptionskanten der Verlauf der Dispersion ungefähr der Theorie von Kallmann-Mark entspricht, während in einem Gebiet hinreichend von der Kante entfernt die Drude-Lorentz-Formel die Dispersion richtig wiedergibt.

Platin.

Auch für Platin sind Messungen über einen Bereich von 2 AE. bis 7 AE. von Dershems (14) ausgeführt worden. Sie umfassen sowohl die L - als auch die M -Absorptionskanten. Fig. 17 zeigt,

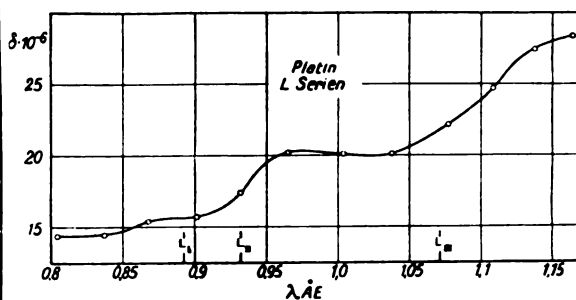


Fig. 17.

daß auch hier die Dispersion qualitativ nach Kallmann-Mark verläuft. Im Gegensatz zu Silber sind hier L_I und L_{II} nicht aufgelöst,

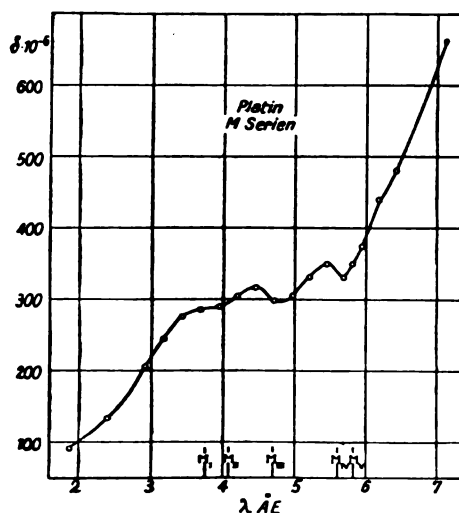


Fig. 18.

während L_{III} durch ein starkes Minimum in der Kurve hervortritt. Dies ist plausibel, wenn man die gegenseitigen Entfernungen der Kanten berücksichtigt. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Kurve auch in der Gegend der M -Absorptionskanten; siehe Fig. 18.

Kupfer.

Neben Einzelmessungen von Doan (17) und Bergen Davis und C. M. Slack (9) wurde der Verlauf von 0,5—2,4 AE. von R. Forster (31) bestimmt. Letztere Messung ist besonders wertvoll, da sie die K -Absorptionskante umschließt, 30 XE. auf der langwelligen und 10 XE. auf der kurzwelligen Seite der Kante von ihr entfernt.

Eine Zusammenstellung aller Meßresultate gibt Tab. II.

Tabelle II.
Brechungsindex von Kupfer.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$	Methode	Beobachter
0,558	2,42	Totalreflexion	Forster (31)
0,708	4,35	"	"
0,708	5,95	Prisma	Davis-Slack (9)
1,117	12,50	Totalreflexion	Forster (31)
1,31	17,70	"	"
1,348	19,23	"	"
1,378	19,84	"	"
	16,24	"	"
1,389	16,53	"	"
1,389	16,25	"	Doan (17)
1,432	17,70	"	Forster (31)
1,537	21,45	"	"
1,537	17,74	"	Doan (17)
1,655	25,92	"	Forster (31)
1,786	31,20	"	"
1,932	38,38	"	"
2,285	57,24	"	"

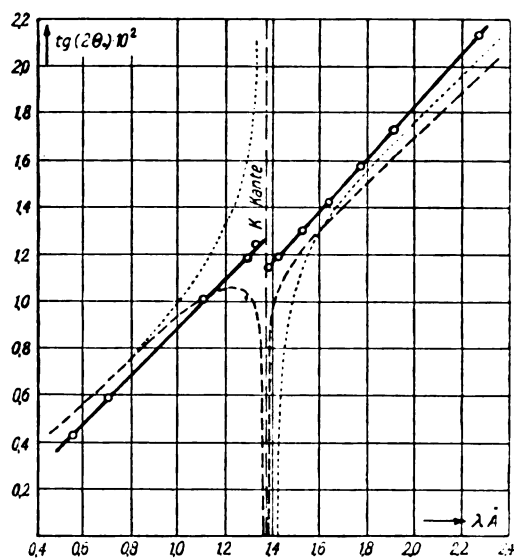


Fig. 19.

Trägt man den Tangens des Grenzwinkels in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf, so ergibt sich aus den Forsterschen Resultaten Kurve Fig. 19.

Zum Vergleich sind dazu die $\tan$ aufgetragen, wie sie sich nach Drude-Lorentz und nach Kallmann-Mark ergeben. Es zeigt sich nun hier, daß die experimentelle weder mit der nach Kallmann-Mark noch mit der nach Drude-Lorentz in Übereinstimmung zu bringen ist. An der kurzwelligen Seite ist δ kleiner als es die Theorie vorschreibt, während es an der langwelligen Seite größer ist. An der Kante selbst tritt nur ein Sprung ein. Es wäre allerdings möglich, daß innerhalb des ganz kleinen Bereiches von 40 XE. δ nach Kallmann-Mark abfällt. Da bei anderen Substanzen die Dispersion ungefähr der Theorie entspricht, so bedarf es für Kupfer einer nochmaligen Wiederholung des Versuches, um sicher zu sein, ob die Forstersche Messung nicht durch zufällige Fehler entsteht ist.

Glas.

Eine recht große Anzahl Messungen sind an Glas gemacht worden. Da bei sehr vielen Versuchen Spiegel benutzt wurden, die durch Kathodenzerstäubung des betr. Metalles auf Glas hergestellt waren, so war es notwendig, auch den Brechungsindex von Glas zu bestimmen. Leider haben die meisten Messungen den Nachteil, daß sie einen Vergleich mit der Theorie nicht zulassen, da ihre chemische Zusammensetzung nicht bekannt ist. Im allgemeinen werden nur die Dichten angegeben. Wie Messungen von F. Jentzsch und E. Nähring (44) ergaben,

Tabelle III.

Brechungsindex verschiedener Schott-Gläser für $Cu-K$ -Strahlung (44).

Glas	Bezeichnung nach Schott-Katalog	Dichte	$\delta \cdot 10^{-6}$
Fluor-Kron . . .	FK 3	2,28	12,1
Bor-Kron . . .	BK 3	2,37	11,8
Kron	K 3	2,55	13,1
Bor-Kron . . .	BK 8	2,57	8,6
Doppel-Leicht-Flint	LLF 2	2,94	13,1
Schwer-Kron . .	SK 11	3,08	13,2
Leicht-Flint . .	LF 7	3,22	14,6
Barit-Leicht-Flint	BaLF 4	3,25	15,8
Barit-Flint . . .	BaF 7	3,54	14,6
Flint	F 2	3,60	14,6
Schwer-Kron . .	SK 10	3,66	16,3
Schwer-Flint . .	SF 2	3,86	17,5
Schwer-Flint . .	SF 3	4,60	12,1
Schwer-Flint . .	SF 6	5,13	15,3
Sonderglas . . .	SFS 1	6,67	19,8

Tabelle IV.
Brechungsindex des Glases.

λ AE.	Dichte	$\delta \cdot 10^{-6}$	Methode	Beobachter
0,52	2,52	0,9	Totalreflexion	Compton (3)
0,63		1,22	Prisma	Siegbahn (65)
0,708		0,85	Totalreflexion	Forster (31)
0,708		1,64	Prisma	Siegbahn (65)
0,708		1,67	Totalreflexion	Doan (17)
0,708	2,52	1,71	"	Edwards (19)
1,29		4,06	"	Forster (31)
1,279		4,2	"	Compton (3)
1,389		6,65	Prisma	Siegbahn (65)
1,432		4,81	Totalreflexion	Forster (31)
1,5	Kronglas Flintglas	7	"	Thibaud (69)
1,537		5,61	"	Forster (31)
1,537		7,8	"	Doan (17)
1,537		7,14	"	Linnik-Laschkarew (58)
1,537		8,85	"	"
1,537		8,13	Prisma	Siegbahn (65)
1,655		6,66	Totalreflexion	Forster (31)
1,752		10,0	Prisma	Siegbahn (65)
1,786		7,80	Totalreflexion	Forster (31)
1,932		9,46	"	"
1,932		12,4	Prisma	Siegbahn (65)
2,098		11,30	Totalreflexion	Forster (31)
2,285		13,53	"	"
7,11		117	"	Schön (64)
8,32		206 (216)	"	"
9,87		373	"	"
20		480	"	Thibaud (69)
44,9		1300	"	"
54,9		1860	"	"
65		3050	"	"

ändert sich der Brechungsindex stark mit der Zusammensetzung; siehe Tabelle III.

Umfassende Dispersionsmessungen von $\lambda = 0,7$ AE. bis $\lambda = 2,3$ AE. wurden von R. Forster (31), von $\lambda = 2$ AE. bis $\lambda = 9$ AE. von E. Dershem (14) und bis $\lambda = 65$ AE. von J. Thibaud (69) ausgeführt. Daneben existieren noch zahlreiche Einzelmessungen; siehe Tabelle IV.

Wie die Forstersche (31) Kurve zeigt, Fig. 20, befinden sich seine Messungen in dem

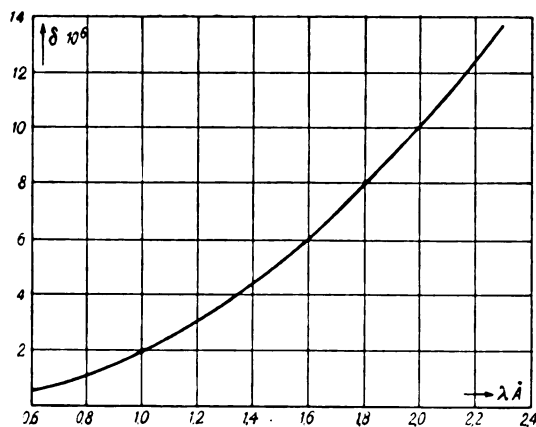


Fig. 20.

Gebiet von $\lambda = 0,7$ AE. bis $\lambda = 2,4$ AE. im Bereich der normalen Dispersion.

Die K -Absorptionskanten umfaßt die Messung von Dershem (14) siehe Kurve Fig. 21. Es liegen hier zwei Einsenkungen bei 7,5 und 8,9 AE. Dershem schließt daraus, daß viel Aluminium im Glas enthalten sein müsse, denn das Minimum befindet sich gerade an der K -Absorptionskante des Al . Die andere Senke entspricht wahrscheinlich der K -Kante des Siliziums. Die chemische Zusammensetzung des Glases war nicht bekannt.

Auch bei Glas ergibt sich somit die Gültigkeit der Drude-Lorentz-Formel in einem Gebiet

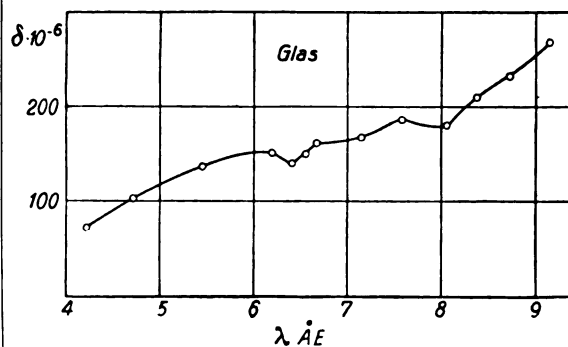


Fig. 21.

von der Kante entfernt, whrend in ihren Nhen die Kallmann-Mark-Formel den Verlauf der Dispersion qualitativ richtig wiedergibt.

Eisen.

Fr Eisen liegen Messungen von J. A. Prins (63), Doan (17), W. Linnik und W. Laschkarew (58) und W. Ehrenberg und F. Jentsch (22) vor. Die gemessenen Brechungsindizes sind in Tab. V zusammengestellt.

Tabelle V.
Brechungsindex von Eisen.

λ AE.		$\delta \cdot 10^{-6}$	Methode	Beobachter
0,708	Stahl	3,41	Totalrefl.	Doan (17)
0,708	"	6,6	Photostrom	Ehrenberg-Jentsch (22)
1,537	"	22,4	Totalrefl.	Linnik-Laschkarew (58)
1,537	"	24,5	Photostrom	Ehrenberg-Jentsch (22)
1,537	Chromstahl	23,0	Totalrefl.	Prins (63)
1,656	"	26,0	"	"
1,675	"	24,6	"	"
1,739	"	16,8	"	"
1,740	"	19,3	"	"
1,741	"	20,8	"	"
1,745	"	24,9	"	"
1,753	"	26,1	"	"
1,787	"	28,0	"	"
1,844	"	29,9	"	"
1,934	"	33,3	"	"

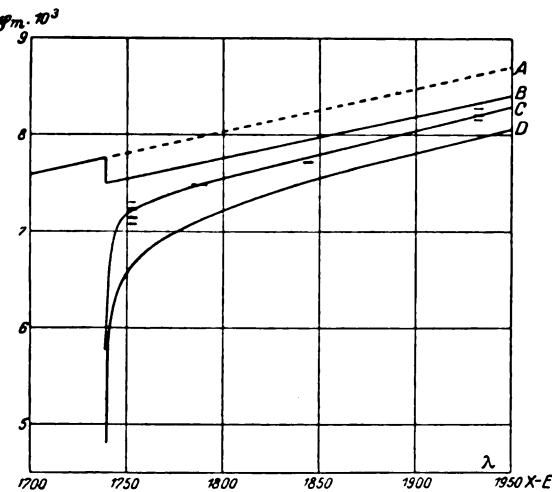


Fig. 22.

Graphische Darstellung des Grenzwinkels an der langwelligen Seite der F_c -K-Kante. Die Wellenlnge der Kante ist = 1739 X.E. gesetzt. A = theoretische Kurve fr den Fall, da alle 26 Elektronen des F_c -Atoms frei wren. B = theoretische Kurve fr 24 freie Elektronen pro Atom. C = experimentelle Kurve. D = theoretische Kurve bei Annahme von nach einem ν^{-3} -Gesetz verteilten K-Ersatzresonatoren.

Fig. 22 gibt die von Prins(63) erhaltene Kurve. Sie liegt durchweg hher als die theoretische nach Kallmann-Mark berechnete. Die bereinstimmung wird aber besser, wenn fr die Zahl der K-Ersatzoszillatoren nicht zwei, sondern etwa 1,3 gesetzt wird. Abgesehen von den hheren Werten verluft die Kurve qualitativ auch hier nach Kallmann-Mark.

Kalkspat.

Eine von E. Dershem (14) gefundene Kurve zeigt Fig. 23. Auch hier finden wir berein-

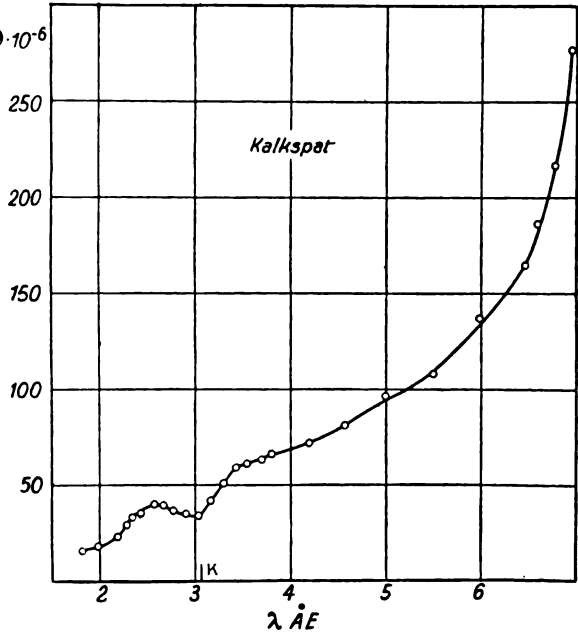


Fig. 23.

stimmung mit Kallmann-Mark. Einzelmessungen sind in Tab. VI angegeben.

Tabelle VI.
Brechungsindex von Kalkspat.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-5}$	Methode	Beobachter
0,708	2,0	Abweichung	Davis-Hatley (7)
0,708	2,03	"	Hatley (35)
1,537	8,48	Totalreflexion	Linnik-Laschkarew (58)
1,932	14,6	Abweichung	Larsson (52)

Verschiedene Substanzen.

Eine Zusammenstellung aller noch nicht angefuhrten Messungen ist in folgenden Tabellen gegeben.

Tabelle VII.
Gips, gemessen von
Hjalmar (40) nach der
Methode der Ab-
weichung.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$
1,537	9,4
1,932	15,4
2,498	23,1
3,025	27,5
3,592	37,9
4,145	60,4
4,718	74,9
5,166	82,6

Tabelle IX.
Diamant, gemessen von
Schön (64)
Totalreflexion.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$
3,36	57
5,36	144
	141
7,11	254
	264
8,32	320
	330
9,87	490
	504
13,3	885
	895
	867

Tabelle VIII.
Glimmer, gemessen von
Larsson (52) nach der
Methode der Ab-
weichung.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$
1,537	9,35
2,498	26,4
3,378	49,2
3,447	51,4
5,166	106,5
7,109	186,2
8,319	249

Tabelle X.
Quarz, gemessen von
Schön (64)
Totalreflexion

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$
1,537	9,3
3,36	41
	43
5,36	102
	98
6,739	123
6,75	148
6,95	159
7,11	162
	167
8,32	214
	235
9,87	346
13,3	552

Tabelle XI.

Aluminium, gemessen von Schön (64)
Totalreflexion.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$
3,36	32
5,36	89
7,11	132
8,32	162
	173
9,87	280
	272

Abhängigkeit des Brechungsindex von
der Dichte.

Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Dichte zeigen Messungen von H. Stauß (75) und H. Edwards (20, 21). Sie benutzten Spiegel, die durch Kathodenzerstäubung auf Glas oder Platin hergestellt waren, und bestimmten den Grenzwinkel der Totalreflexion in Abhängigkeit von der Dicke der Schicht. Es ergab sich, daß der Grenzwinkel mit zunehmender Schichtdicke wächst, bis er einen konstanten Werte angenommen hat, wie er der Theorie entspricht. Stauß und Edwards erklären diese Abhängigkeit von der Dicke durch Verschiedenheit der Dichte, die dann den veränderlichen Brechungsindex zur Folge hat. Kurve 24 zeigt diese Abhängigkeit der Grenzwinkel von der Zerstäubungsdauer, und

Tabelle XII.
Verschiedene Substanzen.

Substanz	$\delta \cdot 10^{-6}$		Methode	Beobachter
Pyrit	2,82	$\lambda = 0,631$ AE.	Abweichung	Davis-von Nardroff (8)
Paraffin	0,7	$\lambda = 0,708$ AE.	Prisma	Davis-Slack (9)
Celluloid	0,98		"	"
Graphit	1,23		"	"
Schwefel	1,39		"	"
Aluminium	1,68		"	"
Selen	2,67		Totalreflexion	Edwards (19)
Pyrit	3,33		Abweichung	Davis-von Nardroff (8)
Zinn	3,97		Totalreflexion	Edwards (19)
Nickel	4,47		"	"
	4,42		"	Doan (17)
Zink	4,59		"	Edwards (19)
Messing	4,96		"	Doan (17)
Gold	9,0		Photostrom	Ehrenberg-Jentzsch (22)
Nickel	10,98	$\lambda = 1,389$ AE.	Totalreflexion	Doan (17)
Pyrit	13,2		Abweichung	v. Nardroff (60)
Paraffin	3,28	$\lambda = 1,537$ AE.	Prisma	Davis-Slack (9)
Celluloid	4,78		"	"
Quarz	7,60		Totalreflexion	Linnik-Laschkarew (58)
Aluminium	8,4		Prisma	Davis-Slack (9)
Pyrit	17,6		Abweichung	v. Nardroff (60)
Messing	22,4		Totalreflexion	Doan (17)
Nickel	25,5		"	"
Gold	41,6		"	"

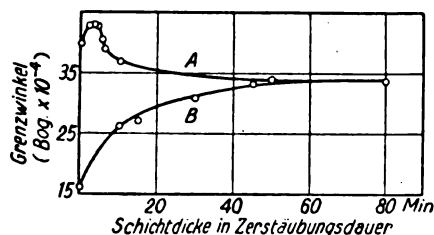


Fig. 24.

zwar *A* bei Nickel auf Platin und *B* bei Nickel auf Glas nach einer Messung von Edwards (21).

Messungen im langwelligsten Gebiet.

Im langwelligsten Gebiet ist die Bestimmung des Brechungsindex nach der Methode der Totalreflexion wegen der sehr starken Absorption nicht mehr möglich. Man muß sich hier darauf beschränken, das Reflexionsvermögen zu bestimmen, um daraus den Brechungsindex und gleichzeitig auch den Absorptionskoeffizienten berechnen zu können.

Reflexionsmessungen wurden ausgeführt von E. Laird (56) und J. E. Henderson (36, 37) und S. D. Gehman (33) und C. B. Bazzoni (32) an Kupfer, Eisen, Nickel, Platin, Kohlenstoff und Glas bei Röhrenspannungen zwischen 30 und 4000 Volt. Die gemessenen Kurven zeigen ganz den nach der Theorie zu erwartenden Verlauf.

Die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Spannung bei feststehendem Spiegel nach Messungen von Gehman (33) zeigen die Kurven Fig. 25—27.

Diese Kurven zeigen, wie das Reflexionsvermögen mit zunehmender Spannung, d. h. ab-

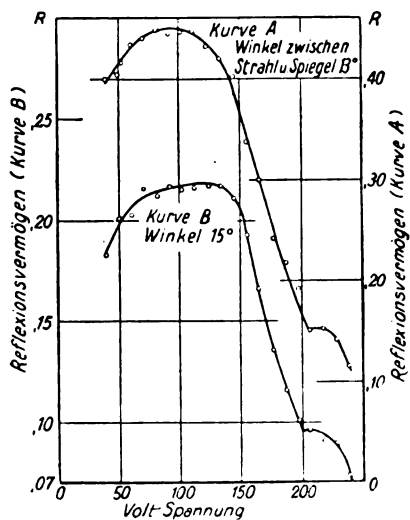


Fig. 25.

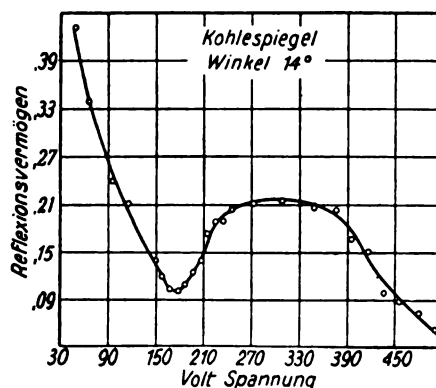


Fig. 26.

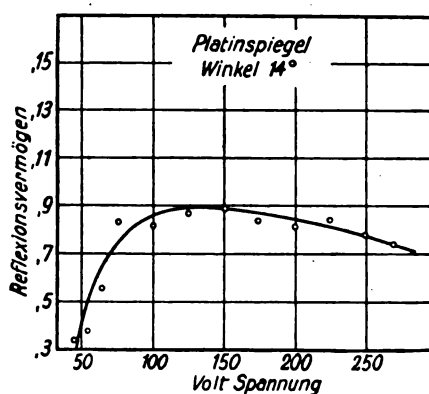


Fig. 27.

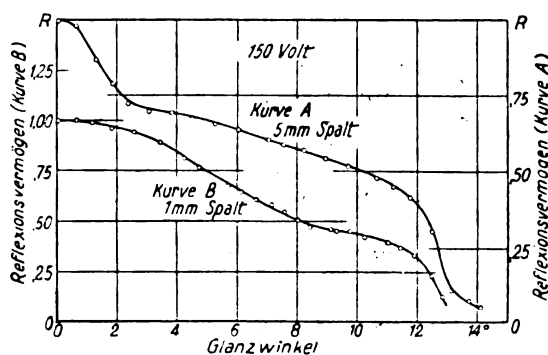


Fig. 28.

nehmender Wellenlänge, sinkt, ferner ein breites Maximum bei etwa 100 Volt für *A* und 300 Volt für *C*, während die Kurve für Platin (Fig. 25) zuerst stark ansteigt, um dann von etwa 100 Volt an allmählich zu sinken.

Die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Spiegelstellung gibt Fig. 28 wieder, wie sie Gehman für *Al* bei 150 Volt gefunden hat.

V. Literaturverzeichnis.

- 1) Barkla, C. G., Phil. Mag. **31**, 257, 1916.
- 2) Chapman, Proc. Cambr. Phil. Soc. 547, 1912.
- 3) Compton, A. H., Phil. Mag. **45**, 1121, 1923.
- 4) Darwin, C. G., Phil. Mag. **27**, 318, 1914.
- 5) Davis, Bergen, Journ. Frankl. Inst. **29**, 204, 1927.
- 6) Davis, Bergen u. Terrill, Phil. Mag. **45**, 463, 1923.
- 7) Davis, Bergen u. C. C., Hatley, Phys. Rev. (2), **23**, 290, 1924.
- 8) Davis, Bergen u. R. v., Nardroff, Phys. Rev. (2), **23**, 291, 1924.
- 9) Davis, Bergen u. C. M. Slack, Phys. Rev. (2), **27**, 796, 1926.
- 10) Dershem, E., Phys. Rev. (2), **31**, 305, 1928.
- 11) — Phys. Rev. (2), **31**, 916, 1928.
- 12) — Phys. Rev. (2), **31**, 1117, 1928.
- 13) — Phys. Rev. (2), **33**, 120, 1929.
- 14) — Phys. Rev. (2), **33**, 659, 1929.
- 15) Doan, R. L., Phys. Rev. (2), **27**, 796, 1926.
- 16) — Phys. Rev. (2), **29**, 205, 1927.
- 17) — Phil. Mag. (7), **4**, 100, 1927.
- 18) Einstein, A., Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **20**, 86, 1918.
- 19) Edwards, H. W., Phys. Rev. (2), **30**, 91, 1927.
- 20) — Phys. Rev. (2), **32**, 712, 1928.
- 21) — Phys. Rev. (2), **33**, 463, 1929.
- 22) Ehrenberg, W., u. F. Jentzsch, Zeitschr. f. Phys. **54**, 227, 1929. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 18, 1928.
- 23) Ehrenberg, W., u. H. Mark, Zeitschr. f. Phys. **38**, 129, 1926.
- 24) Ewald, P. P., Ann. d. Phys. **54**, 510 u. 557, 1917.
- 25) — Zeitschr. f. Phys. **2**, 332, 1920.
- 26) — Physik. Zeitschr. **21**, 617, 1920.
- 27) — Zeitschr. f. Phys. **30**, 1, 1926.
- 28) Ewald, P. P., in P. Debye. Probleme der modernen Physik. Leipzig 1928, S. 134.
- 29) Forster, R., Naturw. **15**, 969, 1927.
- 30) — Arch. sc. phys. et nat. (5), **9**, 357, 1927. C. R. Soc. Suisse de phys. Basel 1927.
- 31) — Helv. Phys. Acta **1**, 18, 1928.
- 32) Gehman, S. D., u. C. B. Bazzoni, Phys. Rev. (2), **31**, 1117, 1928.
- 33) Gehman, S. D., Phys. Rev. (2), **33**, 141, 1929.
- 34) Gouy, G., C. R. **122**, 1196; **123**, 43, 1896.
- 35) Hatley, C. C., Phys. Rev. (2), **24**, 486, 1924.
- 36) Henderson, Jos. E., u. Laird, Elisabeth R., Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 773, 1928.
- 37) — — Phys. Rev. (2), **33**, 291, 1929.
- 38) Hjalmar, E., Zeitschr. f. Phys. **1**, 439, 1920.
- 39) — Zeitschr. f. Phys. **15**, 65, 1923.
- 40) — Ann. d. Phys. **79**, 550, 1926.
- 41) Jentzsch, F., Zeitschr. f. Phys. Erscheint demnächst.
- 42) — Physik. Zeitschr. **30**, 268, 1929.
- 43) Jentzsch, F., u. E. Nähring, Physik. Zeitschr. Erscheint demnächst.
- 44) — — Zeitschr. f. Phys. Erscheint demnächst.
- 45) — — Zeitschr. f. Phys. Erscheint demnächst. Zu 41. 44. 45 siehe auch Naturw. **17**, 980, 1929.
- 46) Kallmann, H., u. H. Mark, Naturw. **14**, 648, 1926.
- 47) — — Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927.
- 48) Kramers, H. A., Physik. Zeitschr. **30**, 522, 1929.
- 49) Kronig, R. de L., J. O. S. A. **12**, 547, 1928.
- 50) Kronig, R. de L., u. H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. **35**, 401, 1929.
- 51) Kronig, R. de L., Physik. Zeitschr. **30**, 521, 1929.
- 52) Larsson, A., Zeitschr. f. Phys. **35**, 401, 1926.
- 53) — Zeitschr. f. Phys. **41**, 507, 1927.
- 54) Larsson, A., M. Siegbahn u. J. Waller, Naturw. **12**, 1212, 1924.
- 55) Ledoux, R., Lebard u. A. Dauvilliers, Les Rayons X, S. 112.
- 56) Laird, Elisabeth R., Phys. Rev. (2), **27**, 510, 1926.
- 57) Laschkarew, W. E., u. S. D. Hertzrücken, Ukr. Phys. Abh. **2**, 31, 1928. Zeitschr. f. Phys. **52**, 739, 1928.
- 58) Linnik, W., u. W. Laschkarew, Ukr. Phys. Abh. **1**, 3, 1927. Zeitschr. f. Phys. **38**, 659, 1928.
- 59) Nardroff, R. v., Phys. Rev. (2), **24**, 143, 1924.
- 60) — Phys. Rev. (2), **27**, 797, 1926.
- 61) Prins, J. A., Nature **120**, 188, 1927.
- 62) — Naturw. **16**, 555, 1928.
- 63) — Zeitschr. f. Phys. **47**, 479, 1928.
- 64) Schön, M., Zeitschr. f. Phys. **58**, 165, 1929.
- 65) Siegbahn, M., Journ. de Phys. **6**, 228, 1925.
- 66) Slack, C. M., Phys. Rev. **27**, 18, 1926.
- 67) — Phys. Rev. **27**, 691, 1926.
- 68) Stenström, Dissert. Lund 1919.
- 69) Thibaud, J., C. R. **187**, 219, 1928.
- 70) — Helv. Phys. Acta. II, 271, 1929.
- 71) Wachsmuth, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 25, 1929, Versuche von Kellermann.
- 72) Walter, B., Naturw. Rundschau **11**, 332, 1896.
- 73) Walter, B., u. R. Pohl, Ann. d. Phys. **25**, 715, 1908. **29**, 331, 1909.
- 74) Webster, A. Clark, Phys. Rev. **8**, 528, 1916.
- 75) Stauß, H., Phys. Rev. (2), **31**, 491, 1928.

Jena, Institut für wissenschaftliche Mikroskopie und angewandte Optik. Dezember 1929.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Röntgeninterferenzen und Atomgröße¹⁾.

Von P. Debye.

1. Die bei der Durchstrahlung von Gasen beobachteten Interferenzen zeigen in der Winkelabhängigkeit ihrer Intensität eine ganz charakteristische Abweichung von dem, was man nach der Punkttheorie berechnet, in welcher die Atome als streuende Zentren von vernachlässigbar kleinen Abmessungen behandelt werden. Hat man beispielsweise ein zweiatomiges Molekül mit zwei gleichen Atomen im Abstande l , so gibt die Punkttheorie für die Intensität I bis auf einen konstanten Faktor den Ausdruck

$$I = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot 2 \left[1 + \frac{\sin x}{x} \right] \quad (1)$$

mit

$$x = 4\pi \frac{l}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2},$$

wobei λ die Wellenlänge der Primärstrahlung und ϑ den Winkel zwischen der Streurichtung und der Richtung des Primärstrahles bedeutet. Der Faktor

$$\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}$$

muß den Einfluß der bei der Streuung auftretenden Polarisation, welche die Intensität unter 90° auf die Hälfte heruntersetzt gegenüber den Richtungen $\vartheta = 0^\circ$ und $\vartheta = 180^\circ$. Nach jener Formel hätte man nur eine relativ geringe Abnahme der Streuintensität mit zunehmendem Winkel zu erwarten. So wäre in unserem Spezialfalle, wenn l einige Male größer als λ ist, das Verhältnis I_{180}/I_0 nach (1) nahezu gleich $1/2$.

1) Die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, wurden zum ersten Male angeschnitten im Jahre 1915 in einer Arbeit mit dem Titel „Zerstreuung von Röntgenstrahlen“ (P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915). Diese Notiz enthält schon die Grundformeln, die hier benutzt werden, durch welche im wesentlichen bewiesen wird, daß auch beliebige Orientierung ohne Vorzugsrichtungen die Interferenzen nicht vernichten kann. Sie ist datiert vom 25. Februar 1915 und ist von der Redaktion bezeichnet als „eingegangen am 27. Februar 1915“. Es ereignete sich der merkwürdige Zufall, daß zu gleicher Zeit in der Sitzung der Amsterdamer Akademie vom Samstag, den 27. Februar 1915 eine Arbeit gleicher Tendenz von P. Ehrenfest vorgelegt wurde von H. A. Lorentz und H. Kamerlingh-Onnes (Amst. Akad. **23**, 1132, 1915), die den Titel führt: „Über Interferenzerscheinungen, die zu erwarten sind, wenn Röntgenstrahlen durch ein zweiatomiges Gas gehen“. Hier werden die zwei Atome als zwei streuende Punkte in festem Abstande betrachtet und für diesen Spezialfall ebenfalls gezeigt, daß trotz beliebiger Orientierung Interferenzeffekte beobachtbar sein sollten.

In der Tat nimmt in allen Fällen die Intensität mit zunehmendem Winkel praktisch sehr viel stärker ab, wie das jede Aufnahme auf den ersten Blick zeigt. Eine ähnliche große Abnahme der Intensität mit zunehmendem Glanzwinkel findet man auch bei der Kristallreflexion. Sie wird dort mit Erfolg erklärt durch die mit der benutzten Wellenlänge vergleichbare Größe der Atome, welche veranlaßt, daß, besonders bei größerem Streuwinkel, die von verschiedenen Stellen im Atom gestreuten Wellen sich gegenseitig durch Interferenz vernichten. Es liegt nahe, auch bei unseren Streuaufnahmen an Gasen wenigstens den Hauptteil des beobachteten Effektes auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Dabei treten gegenüber dem Falle der Kristallinterferenzen gewisse Besonderheiten zutage, über die im folgenden berichtet werden soll.

2. Wir wollen von der Annahme ausgehen, daß die Elektronendichte in jedem Atom nur vom betreffenden Kernabstand abhängt und somit die Dissymmetrien, welche die chemische Bindung hauptsächlich in der Verteilung der äußeren Elektronen hervorrufen muß, vorläufig vernachlässigen. Im Abstande r sei die Dichte $\nu(r)$, so daß in einer Kugelschale zwischen r und $r + dr$ mit

$$4\pi r^2 \nu(r) dr$$

Elektronen gerechnet werden kann. Eine Rechnung, die ganz ähnlich wie in der Punkttheorie verläuft, ergibt dann für ein Molekül, das aus den Atomen $1 \dots i \dots n$ aufgebaut ist, die Streuintensität

$$I = \frac{1}{R^2 m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \sum_i \sum_j \psi_i \psi_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} \quad (2)$$

mit

$$x_{ij} = 4\pi \frac{l_{ij}}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

Dabei ist l_{ij} der Abstand vom Atom i zum Atom j , während ψ_i (resp. ψ_j) ein Amplitudenfaktor ist, der von der Verteilung der Elektronen im Atom herrührt. Im Gegensatz zur Eingangsformel (1) ist hier übrigens der Faktor mit angegeben, so daß der Ausdruck (2) die absolute Intensität der Streustrahlung angibt für die Primärintensität 1. In diesem Faktor bedeuten e , m und c , resp. Elektronenladung, Elektronenmasse und Lichtgeschwindigkeit, während R der Abstand vom Molekül bis zum Beobachtungspunkt ist.

Das Wesentliche ist für uns der Einfluß der Amplitudenfaktoren ψ . Für diese ergibt sich der

Ausdruck

$$\psi_i = \int_0^\infty v_i \frac{\sin k s r}{k s r} 4 \pi r^2 dr, \quad (3)$$

in dem abkürzend $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ gesetzt wurde. Es ist überhaupt bei all diesen Interferenzfragen die Größe $2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ und nicht der Winkel ϑ selbst, die Variable, auf die es ankommt, und die immer wieder auftritt. Sie entspricht bei Kristallen dem doppelt genommenen Sinus des Glanzwinkels, der dort gleich $\vartheta/2$ ist. Am Anfang unserer Versuche verschafften wir uns für unsere privaten Bedürfnisse im Laboratorium einen Überblick über die Verhältnisse, indem im Atom eine Elektronenverteilung angenommen wurde, die so beschaffen war, daß der Amplitudenfaktor möglichst bequem berechnet werden konnte und doch das Wesentliche genügend gut wiedergab. Wir setzten

$$v_i = \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{z_i}{a_i^3} e^{-\frac{r^2}{a_i^2}}, \quad (4)$$

verteilten also die Elektronen des i^{ten} Atomes gemäß einer Gaußschen Fehlerfunktion, welche mit Hilfe der charakteristischen Länge a_i die Ausdehnung des Atomes kennzeichnete. Die Größe z_i bedeutet die Gesamtzahl der im Atom enthaltenen Elektronen, während der Zahlenfaktor so gewählt ist, daß sich bei der Integration von v_i über den Raum die Gesamtzahl z_i wirklich ergibt. Mit dieser Verteilungsfunktion erhält man durch Ausführung der in (3) angedeuteten Integration:

$$\psi_i = z_i e^{-\frac{k^2 s^2 a_i^2}{4}} \quad (5)$$

der Amplitudenfaktor nimmt also mit zunehmendem Winkel ϑ ab ($s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$) und zwar um so schneller, je größer a_i ist, d. h. je größer der Elektronenbereich des Atomes ist.

In der folgenden Figur sind nun eine Reihe von Zerstreuungskurven gezeichnet für den Fall einer (fiktiven) kontinuierlichen Reihe von zweiatomigen Molekülen. Der Abstand der beiden Kerne ist konstant gehalten, aber die Größe der Elektronenbereiche wächst von einer Kurve zur nächsten. Um dieses zu veranschaulichen, ist jede Kurve mit der Zeichnung eines Molekülmodells versehen, in welchem die Atome durch Kreise angedeutet sind, die mit dem jeweiligen Radius $r = a_i \sqrt{2}$ gezogen wurden. Nach (4) wäre also auf diesem Kreise die Elektronendichte auf den Bruchteil $\frac{1}{e^2} = \frac{1}{7,39}$ ihres Wertes im Mittelpunkt gefallen.

Die Ordinaten y der dargestellten Funktionen sind, da wir es mit einem zweiatomigen Molekül zu tun haben, nach (2), (3) und (5)

$$y = 2 e^{-\frac{k^2 s^2 a^2}{2}} \left[1 + \frac{\sin x}{x} \right] = 2 e^{-\frac{a^2}{l^2} \frac{x^2}{2}} \left[1 + \frac{\sin x}{x} \right],$$

wobei wir also den Faktor

$$\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}$$

als für unseren Zweck unwesentlich nicht zur Darstellung gebracht haben. Als Abszisse ist die Variable

$$x = k s l = 4 \pi \frac{l}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

gewählt.

Wie man sieht, kommt es wesentlich auf das Verhältnis a/l , d. h. das Verhältnis Atomgröße zu Atomabstand an. Je größer dieses Verhältnis ist, um so steiler fällt die Kurve mit zunehmendem Winkel ab. Dabei tritt nun noch eine andere Erscheinung zutage, die auf die Deutung der Molekülinterferenzen Einfluß hat. Solange a/l klein ist, geben zwei zu einem Molekül verbundene Atome noch erkennbare Interferenzmaxima und -minima. Wird aber jenes Verhältnis zu groß, so verschwinden die Maxima und Minima, und es bleibt nur eine praktisch glatte Kurve übrig. In der Tat hat sich ergeben, daß Moleküle, wie O_2 und N_2 , mit Kupferstrahlung untersucht, kein

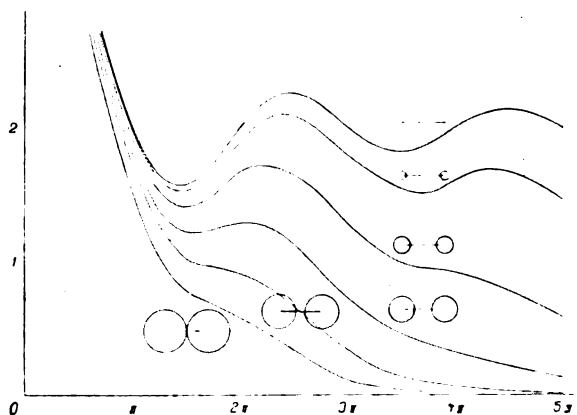


Fig. 1.

erkennbares erstes Maximum mehr ergeben, während andererseits zwei an einem Kohlenstoffatom gebundene Cl -Atome das erste Interferenzmaximum noch deutlich ausbilden.

Ähnlich verläuft die Zerstreuungskurve für CO_2 im wesentlichen glatt, während CS_2 dagegen sehr deutliche Maxima und Minima ergibt. Weiter unten kommen wir auf diese Fälle noch einmal zurück, nachdem die Überlegungen in quantitativer Richtung verbessert sind. Quali-

tativ wird sich nichts ändern. Deshalb kann hier noch eine zweite Bemerkung gemacht werden, die für die genaue Berechnung von Atomabständen aus Interferenzaufnahmen von Bedeutung ist. Man sieht in Fig. 1, wie die Lage des ersten Maximums sich mit zunehmender Atomgröße bei festem Atomabstand ändert; es rückt nach kleineren Werten von x . Somit kann bei relativ großen Atomen ein zu großer Atomabstand vorgetauscht werden. Auch auf die hierdurch bedingte Korrektur kommen wir weiter unten zurück.

3. Die Annahme über die Elektronenverteilung, die eben benutzt wurde, war ganz willkürlich; um weiter zu kommen, wird man sie durch eine besser fundierte ersetzen müssen. Nun haben bekanntlich Thomas und Fermi¹⁾ unabhängig voneinander eine Näherung für die Elektronenverteilung gefunden, indem sie die Elektronen im Atom als entartetes Gas behandelten, womit die Energie des Atomes als Nullpunktenergie im gebräuchlichen Sinne erscheint. Nach diesem Ansatz muß unter Berücksichtigung des Elektronenspins an einer Stelle mit dem Potential V die Elektronendichte gleich sein

$$\nu = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2meV}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (6)$$

Andererseits muß für das Potential V die Poissonsche Gleichung

$$\Delta V = 4\pi\nu e \quad (7)$$

gelten, da die Ladung eines Elektrons gleich $-e$ ist. Durch Kombination von (6) und (7) folgt für das Potential die Bestimmungsgleichung

$$\Delta V = \frac{32\pi^2}{3} e \left(\frac{2me}{h^2} \right)^{3/2} V^{3/2}. \quad (8)$$

Ist V nach (8) unter den geeigneten Grenzbedingungen bestimmt, so folgt die gesuchte Elektronendichte ν nach (6). Es mag bemerkt werden, daß diese Methode genau dem entspricht, was zur Bestimmung der Ionenwolke in elektrolytischen Lösungen gemacht wird. Der einzige Unterschied besteht darin, daß in den Lösungen die gewöhnliche Boltzmannsche Statistik verwendet werden darf, während bei den Elektronen in dem hier in Betracht kommenden Temperaturgebiet völlige Entartung eingetreten ist.

Es ist praktisch, zu einer dimensionslosen Darstellung überzugehen, indem man zunächst den Abstand r vom Kern als Vielfaches x einer Grundlänge a mißt, wobei

$$a = \frac{1}{z^{1/2}} \left(\frac{3}{32\pi^2} \right)^{1/2} \frac{h^2}{2me^2} \quad (9)$$

gesetzt ist. Setzt man Zahlenwerte ein, so folgt für die Vergleichslänge a der Wert

$$a = \frac{0.47}{z^{1/2}} \text{ \AA}, \quad (9')$$

so daß also a proportional der dritten Wurzel der Elektronenzahl kleiner wird. Daneben mißt man das Potential V am besten als Vielfaches eines Grundpotentials

$$V_0 = \frac{ze}{a}. \quad (10)$$

Setzt man dann noch $\left(\text{mit } \frac{r}{a} = x \right)$:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\varphi(x)}{x}, \quad (11)$$

so muß φ der Gleichung genügen

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\varphi^{3/2}}{x^{3/2}} \quad (12)$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\varphi = 1 \text{ für } x = 0$$

und

$$\int_0^\infty \varphi^{1/2} x^{1/2} dx = 1.$$

Die Elektronendichte ν ist dabei aus φ zu berechnen mit Hilfe der Gleichung

$$\nu = \frac{z}{4\pi a^3} \left(\frac{\varphi}{x} \right)^{3/2}. \quad (13)$$

Fermi gibt für φ als Funktion von x eine Tabelle. Man kann nun sagen, daß durch diese eine Kurve, welche die Werte dieser Tabelle darstellt, die Elektronenverteilung aller Atome gleichzeitig gegeben ist, indem man (13) anwendet und

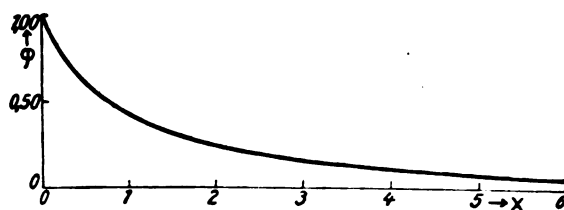


Fig. 2.

die Grundlänge nach (9) oder (9') wählt. Die folgende Fig. 2 stellt φ als Funktion von x nach der Fermischen Tabelle dar.

Um nun zu erfahren, was der für die Röntgenstreuung maßgebende Amplitudenfaktor eines Atomes ist, haben wir nur die gefundene Darstellung für ν in (3) zu substituieren und die Integration auszuführen. Wir erhalten, indem wir stets dieselbe dimensionslose Variable x be-

1) L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, 1927; E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **48**, 73, 1928 und Leipziger Vorträge 1928, S. Hirzel, Leipzig.

nutzen:

$$\psi = \int_0^{\infty} v \frac{\sin k s r}{k s r} 4 \pi r^2 dr = \frac{z}{k s a} \int_0^{\infty} \frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}} \sin k s a x dx$$

und damit den Amplitudenfaktor als Funktion von $s = 2 \sin \frac{\theta}{2}$. Führt man die Abkürzung

$$u = k s a = 4 \pi \frac{a}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (14)$$

ein und definiert eine Funktion $\Phi(u)$ durch den Ansatz

$$\Phi(u) = \frac{1}{u} \int_0^{\infty} \frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}} \sin u x dx, \quad (15)$$

so wird der Amplitudenfaktor ψ gleich

$$\psi = z \Phi(u) \quad (16)$$

Die in (15) vorgeschriebene Integration wurde graphisch ausgeführt für mehrere Werte von u . Auf Grund dieser Rechnungen ist in Fig. 3 die

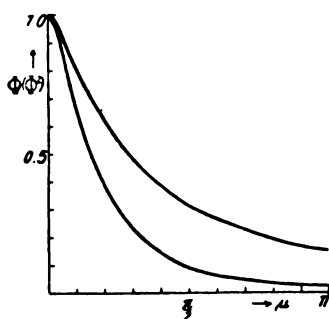


Fig. 3.

Funktion $\Phi(u)$ als Ordinate zur Abszisse u dargestellt. Gleichzeitig ist noch (als untere Kurve) eine Kurve für Φ^2 eingetragen, da die gestreute Intensität proportional Φ^2 ist. Mit Rücksicht auf (14) und unter Heranziehung der Definitionsgleichung (9) oder (9') für die Vergleichslänge a wird also durch die eine Kurve die Zerstreuungsfunktion für alle Atome als Funktion des Winkels und der Wellenlänge dargestellt¹⁾.

Selbstverständlich liefert die Thomas-Fermische Methode keine genaue Darstellung der Elektronenverteilung. Die Hartreeschen numerischen Rechnungen²⁾ haben für einige Atome eine genauere Verteilungskurve geliefert, in der vor allem die Konzentrationen der K , L usw. Elektronen in gewissen Kernabständen hervor-

treten. Es hat aber ganz den Anschein, als ob die nach der Thomas-Fermischen Methode erreichte Näherung für unsere Zwecke ausreicht.

Noch ein zweiter Punkt bei der Verwendung der errechneten Streukurve ist zu beachten. Sie ist für das Einzelatom berechnet; wird sie benutzt bei der Diskussion der Streuungsergebnisse an zusammengesetzten Molekülen, so werden daher die Elektronenverschiebungen, die den Zusammenhalt des Moleküles besorgen, nicht berücksichtigt. Die Bindungselektronen aber gehören zu den äußeren und geben schon deshalb nur geringere Beiträge zur Gesamtstreuung¹⁾. Es wird daher durch die Aneinanderreihung von Atomen mit zentrischer Symmetrie zu einem Molekül sicher schon eine gute Näherung erreicht. Gleichzeitig muß ich aber betonen, daß die experimentelle Feststellung von Abweichungen von der gerechneten Gesamtkurve gerade deshalb interessant sein wird, weil wir aus jenen Differenzen voraussichtlich etwas erfahren können über die Ladungsverteilung der Bindungselektronen. Es liegt im Bereiche des Möglichen, die Fermische Potentialgleichung für kompliziertere Fälle, etwa für zwei Zentren zu lösen²⁾: Wenn das einmal geschehen sein wird, werden wir auch eine theoretische Grundlage für die Diskussion der räumlichen Ladungsverteilung der Bindung besitzen.

4: Als erste Anwendung der vorstehenden Überlegungen wollen wir die Zerstreuung am CCl_4 -Molekül so eingehend diskutieren, als das auf Grund der augenblicklich vorliegenden experimentellen Ergebnisse möglich ist.

Anfänglich wurden die Cl -Atome als Punkte betrachtet und die Streuung des C -Atomes vernachlässigt. Das ergab für die zu erwartende Streuintensität die Darstellung

$$I = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} 4 \left[1 + 3 \frac{\sin x}{x} \right] \quad (17)$$

mit

$$x = k s l = 4 \pi \frac{l}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (17')$$

wenn die Streuamplitude eines Cl -Atomes gleich 1 gesetzt wird und l der Abstand von Cl zu Cl bedeutet.

Natürlich muß man eigentlich auch das C -Atom mit berücksichtigen. Tut man das, immer noch vom Standpunkt der Punkttheorie aus, so

1) Nach Fertigstellung dieser Arbeit fanden wir eine ähnliche Bemerkung bei W. L. Bragg und S. West, Zeitschr. f. Kristallogr. **69**, 118, 1929.

2) J. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 80, 1928.

1) Diese Bemerkung wird treffend illustriert durch einige Berechnungen von R. W. James, G. W. Brindley und R. G. Wood: Proc. Roy. Soc. (A) **125** 401, 1929 über die Streuung von Aluminiumionen verschiedener Wertigkeit.

2) Vgl. die dahingehenden Schlußbemerkungen von E. Fermi in: Leipziger Vorträge, loc. cit.

hat man für die Intensität die Darstellung

$$I = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \left\{ 4 \left[1 + 3 \frac{\sin x}{x} \right] + 8 \cdot \frac{6 \sin x'}{17 x'} + \left(\frac{6}{17} \right)^2 \right\} \quad (18)$$

zu benutzen, weil jetzt neben den Interferenzen der Cl -Atome selbst auch noch die Interferenzen zwischen dem C -Atom und den Cl -Atomen zu berücksichtigen sind. Der Faktor $\frac{6}{17}$ mißt das

Verhältnis der Streuamplituden der beiden Atome C und Cl , welches gleich dem Verhältnis der Elektronenzahlen 6, resp. 17 gesetzt ist. Die Größe x' ist eine Abkürzung für

$$x' = k s l' = 4 \pi \frac{l'}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad (18')$$

wobei l' der Abstand $C-Cl$ ist, welcher auf Grund des Tetraederbildes durch

$$l' = \frac{l}{2} \sqrt{\frac{3}{2}}$$

ersetzt werden kann, so daß die Beziehung besteht

$$x' = \frac{x}{2} \sqrt{\frac{3}{2}}. \quad (18'')$$

Zur Veranschaulichung ist in Fig. 4 die geschweifte Klammer aus (18) nach Division durch 4 als Funktion von x/π gezeichnet. So erhält man die obere Kurve. Für sehr große Werte von x/π würden die Ordinaten dieser Kurve daher nach dem Werte $1 + 4 \left(\frac{17}{6} \right)^2 = 1,03$ konvergieren. Die Änderung gegenüber (17) beruht praktisch allein auf der Interferenz der C -Streuung mit der Cl -Streuung, welche durch das zweite Glied in der geschweiften Klammer gemessen wird. Abgesehen von einer geringen Verschiebung der Maxima und Minima beschränkt sich der Effekt auf eine Erhöhung des zweiten Maximums.

Der Hauptpunkt ist indessen hier der Ein-

$$I = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \left\{ 4 \psi_1^2 \left[1 + 3 \frac{\sin x}{x} \right] + 8 \psi_1 \psi_2 \frac{\sin x'}{x'} + \psi_2^2 \right\} \quad (19)$$

in dem x und x' die frühere Bedeutung haben. Explizite ist ferner für das Cl -Atom mit 17 Elektronen

$$\psi_1 = 17 \Phi \left(k s \frac{0,47}{17^{1/2}} \right)$$

und für das C -Atom

$$\psi_2 = 6 \Phi \left(k s \frac{0,47}{6^{1/2}} \right),$$

wenn die Wellenlänge in $\text{\AA}$ gemessen wird.

Die Kurve, welche durch (19) dargestellt wird,

fluß der Atomgröße und dieser muß jetzt noch berücksichtigt werden. Das geschieht nach den vorgebrachten Überlegungen, indem man für

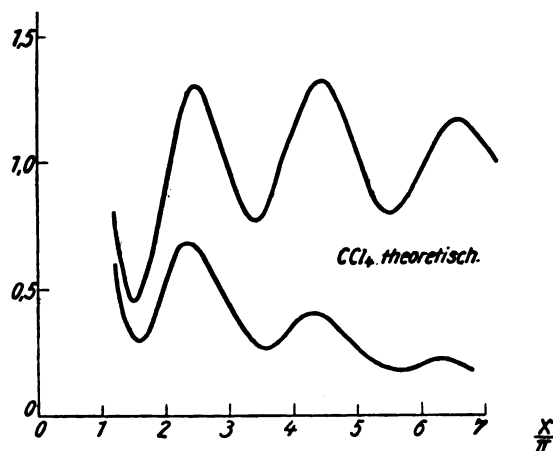


Fig. 4.

ein Atom der Elektronenzahl z die Streuamplitude nicht einfach proportional z setzt, sondern mit Rücksicht auf die Elektronenverteilung dafür den Ausdruck

$$\psi = z \Phi(k s a)$$

nach (16) und (14) substituiert. Dabei ist dann die für das Atom charakteristische Länge a nach (9) resp. (9')

$$a = \frac{0,47}{z^{1/2}} \text{\AA}$$

und $\Phi(u)$ die in Fig. 3 als Funktion von u gezeichnete, universellgültige Kurve. Nennen wir den Amplitudenfaktor für die Cl -Atome ψ_1 , und für das C -Atom ψ_2 , so erhält man für die Streuintensität jetzt den Ausdruck

ist nunmehr in Fig. 4 ebenfalls eingetragen (die untere Kurve). Um sie mit der nach der Punkttheorie mittels (18) berechneten Kurve vergleichbar zu machen, ist nicht die geschweifte Klammer von (19) selbst aufgetragen, sondern das, was man durch Multiplikation dieser Klammer mit dem Faktor $\frac{1}{4} \frac{1}{17^2}$ erhält. Die Abszissen sind nach wie vor

$$x = k s l.$$

Um die Zeichnung ausführen zu können,

mußte daher ein Verhältnis Atomradius zu Atomabstand angenommen werden. Das geschah so, daß aus dem Vergleich der Punkttheorie mit den Messungen der Abstand l von Cl zu Cl (angenähert) bestimmt wurde zu $l = 3,1 \text{ \AA}$. Nennen wir a_1 die für das Cl -Atom charakteristische Länge, so ist das Argument der zu Cl gehörigen Φ -Funktion

$$ksa_1 = ksl \frac{a_1}{l} = x \frac{a_1}{l}$$

Hierin wurde nun für a_1 die früher angegebene Länge

$$a_1 = \frac{0,47}{17^{1/2}} \text{ \AA}$$

und für l der oben genannte Abstand $l = 3,1 \text{ \AA}$ eingesetzt. Daraufhin konnten die Streufunktion ψ_1 als Funktion von x gezeichnet werden. Ebenso wurde für ψ_2 verfahren.

Man sieht aus Fig. 4 zunächst, daß durch die inneren Interferenzen die Gesamtintensität wesentlich verkleinert wird und zwar um so stärker, je größer x , d. h. je größer der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl ist. Gleichzeitig werden die Maxima der verschiedenen Ordnungen um so mehr abgeflacht, je höher die Ordnungszahl ist.

Nachdem nunmehr eine theoretische Streukurve für das CCl_4 -Molekül erhalten ist, in welcher auch die Atomgröße gebührend berücksichtigt ist, können wir daran gehen, den Abstand $Cl-Cl$ endgültig zu bestimmen. Die Abszisse der Kurve ist, wie schon hervorgehoben, die Größe $x = ksl$; durch geeignete Wahl von l können wir nun versuchen, die Kurve so in horizontaler Richtung zu dehnen, daß die Maxima und Minima auch absolut genommen für diejenigen Winkel auftreten, für welche sie beobachtet wurden.

Inzwischen sind Beobachtungen an CCl_4 -Dampf gemacht worden mit drei verschiedenen Apparaten, alle vom Typus des früher skizzierten (Berichte der math.-naturwiss. Klasse der Sächsischen Akademie 81, 29, 1929).

Der erste Apparat eignete sich besonders für kleine Streuwinkel bis zu $\theta = 8^\circ$ herunter, der zweite war für einen mittleren Winkelbereich geeignet, der dritte war konstruiert für Beobachtungen unter großem Streuwinkel. Die erhaltenen Aufnahmen wurden mit einem Zeißschen registrierenden Photometer registriert¹⁾. Eine solche Registrierkurve²⁾, welche die beiden ersten Maxima enthält, zeigt Fig. 5.

1) Die letzten Registrierkurven wurden im Leipziger Institut aufgenommen mit einem Zeißschen Instrument, für dessen Überlassung durch die Notgemeinschaft ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

2) Die Aufnahme der Streustrahlung selber erforderte eine Belichtungszeit von etwa 5 Stunden.

Gleichzeitig wurden Intensitätsmarken registriert, die mit Hilfe eines rotierenden Sektors aufgenommen waren. Es war daher möglich, die registrierten Elektrometerschläge in Intensitäten umzuwerten. Das Resultat zeigt Fig. 6¹⁾.

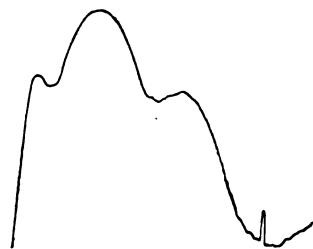


Fig. 5.

Die Intensitätskurven der verschiedenen Apparate hatten größere Bereiche gemeinsam und paßten vorzüglich zusammen. Als Abszisse ist die Größe $s = 2 \sin \frac{\theta}{2}$ gewählt. Zur Verfügung steht der Bereich $0 < s < 2$; man sieht, daß die Beobachtungen den ganzen Bereich bis auf zwei kleine Stücke am Anfang und Ende überdecken. Die Interferenzmaxima 1., 2. und 3. Ordnung sind deutlich zu erkennen. Vergleicht man die experimentelle Kurve in Einzelheiten mit einer in ungefähr gleichem Maßstabe gezeichneten theoretischen Kurve (siehe Fig. 7), so besteht

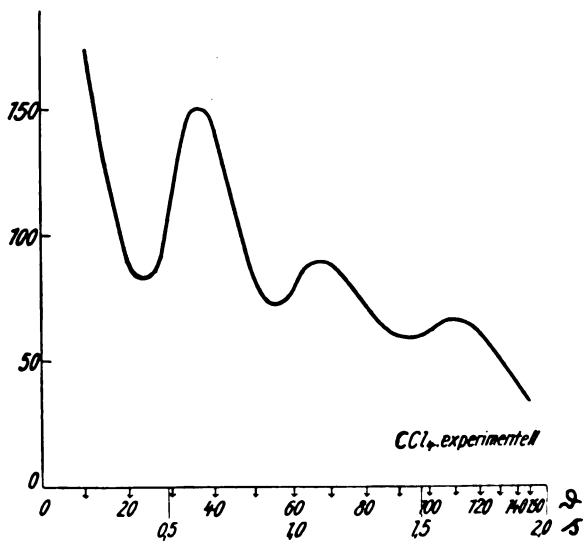


Fig. 6.

der Hauptunterschied darin, daß die Maxima bei der theoretischen Kurve etwas spitzer sind, als bei der experimentellen. Zum kleineren Teile

1) Die Kurve ist schon korrigiert, sowohl für die Absorption in der Aufnahmekamera, wie bezüglich der Polarisation.

mag das darauf beruhen, daß im Experiment keine ganz reine monochromatische Strahlung durch die Filterung erzielt wird und praktisch die sekundären Strahlenbündel endliche Öffnung haben. Voraussichtlich ist aber der wesentliche Punkt der, daß in der theoretischen Kurve die Wärmebewegung der Atome im Molekül nicht mit berücksichtigt wurde.

In der experimentellen Kurve sind 6 Punkte ausgezeichnet, 3 Minima und 3 Maxima; die zugehörigen experimentellen Werte von $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ wurden bestimmt. So erhielten wir also 6 unabhängige Bestimmungen des Abstandes l . In

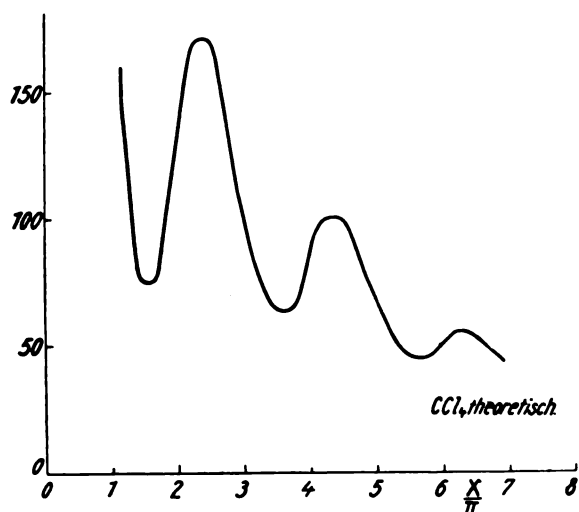


Fig. 7.

der folgenden Tabelle I stehen in der vierten Kolonne die aus der theoretischen Kurve entnommenen Werte von x/π ; die fünfte Kolonne enthält die beobachteten Werte von s , die letzte Kolonne den daraus berechneten Abstand l . Als Beispiel für die Rechnung gelte das folgende.

Tabelle I.

	Theoretisch $\frac{x}{\pi}$			s beob.	l (Å. E.)
	$Cl_4 (\cdot)$	$CCl_4 (\cdot)$	$CCl_4 (o)$		
1. Min.	1,43	1,50	1,60	0,411	2,00
1. Max.	2,47	2,48	2,38	0,618	2,97
2. Min.	3,47	3,42	3,60	0,93	2,98
2. Max.	4,48	4,44	4,30	1,10	3,01
3. Min.	5,48	5,50	5,70	1,46	3,00
3. Max.	6,48	6,56	6,30	1,64	2,96

Für das erste Minimum ist nach Ausweis der vierten Spalte $\frac{x}{\pi} = 1,60$, andererseits ist

definitionsgemäß $x = ks l = 2\pi s \frac{l}{\lambda}$. Beobachtet ist $s = 0,411$, also folgt mit $\lambda = 1,539$ Å, wie in der letzten Spalte angegeben:

$$l = \frac{1,60}{2 \cdot 0,411} 1,539 = 3,00 \text{ Å.}$$

Damit auch der Einfluß der Atomgröße auf die Lage der Maxima und Minima beurteilt werden kann, habe ich in der dritten Kolonne die Werte von x/π eingetragen, die man erhält, wenn man die Zahlen der nach der Punkttheorie entworfenen theoretischen Kurve entnimmt. Die Punkttheorie ist dadurch bezeichnet, daß in der Überschrift ein Punkt neben CCl_4 gedruckt wurde, während die mit Berücksichtigung der endlichen Atomgröße berechneten Zahlen durch einen Kreis in der Überschrift gekennzeichnet sind. Schließlich enthält die Tabelle in der zweiten Kolonne noch diejenigen Werte von x/π , welche die Punkttheorie ergibt, unter Vernachlässigung der Streuwirkung des zentralen C-Atomes.

Vergleicht man die 6 erhaltenen Werte von l untereinander, so sieht man, daß die Übereinstimmung recht gut ist und daß behauptet werden kann, der Abstand $Cl - Cl$ sei auf etwa ± 1 Proz. genau bestimmt worden zu $l = 2,99$ Å. Früher

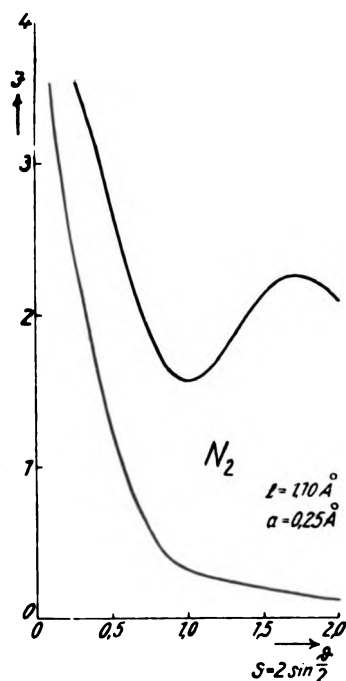


Fig. 8.

ergab sich unter Zuhilfenahme der Punkttheorie (Sächs. Akad. loc. cit.) für l der Wert 3,1 Å.

Es ist interessant festzustellen, daß man mit Hilfe der Bragg'schen Radien (0,77 Å für C

und $1,05 \text{ \AA}$ für Cl) auf Grund des Tetraedermodelles den Wert $l = 2,98 \text{ \AA}$ errechnen kann.

Früher (Sächs. Akad. loc. cit.) wurden mit der CCl_4 -Aufnahme die Streuungen an $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 verglichen und geschlossen, daß bei Verminderung der Zahl der Chlor-Atome eine Abstandvergrößerung derselben eintritt. Damals wurden die Korrekturen, die auf der endlichen Atomgröße beruhen, noch nicht berücksichtigt. Jetzt stellt sich heraus, daß auch unter Hinzunahme dieser Korrekturen die frühere Behauptung richtig bleibt. Nur sind die prozentualen Änderungen etwas kleiner als aus den dort angegebenen (als vorläufig bezeichneten) Zahlen hervorgeht. Ein ausführlicher Bericht über diese Fragen wird von Herrn Bewilogua verfaßt werden¹⁾.

5. Es sollen jetzt einige Fälle besprochen werden, die zur Zeit noch bearbeitet werden, so daß eine so eingehende Diskussion wie oben noch nicht gegeben werden kann. Ich mache das, um zu zeigen, daß die Voraussagen, welche auf Grund der nach Thomas-Fermi berechneten Streukurve gemacht werden können, jedenfalls den qualitativen experimentellen Ergebnissen entsprechen und daher als Richtschnur wertvoll sind.

Herr Gajewski hat im Leipziger Institut eine Reihe von Aufnahmen gemacht für zweiatomige Gase, oder doch solche, die bezüglich der Streuung als zweiatomig angesehen werden können. Nach der Punkttheorie müßte man z. B. im Falle von N_2 bei Benutzung von Cu -Strahlung ein erstes Interferenzmaximum erwarten bei etwa $\vartheta = 120^\circ$, wenn man für den Abstand $N-N$ den Wert $l = 1,10 \text{ \AA}$ einsetzt, den Rasetti aus dem mit Hilfe des Raman-Effektes bestimmten Trägheitsmoment²⁾ berechnet hat. Das Experiment

ergibt kein solches Maximum. Berücksichtigt man nun die Ausdehnung der Atome, so wie das oben auseinandergesetzt wurde, dann folgt eine Streukurve, die mindestens qualitativ dem experimentellen Ergebnis entspricht. Der starke Abfall der Intensität, welcher durch die endliche Ausdehnung der Atome hervorgerufen wird, flacht das Maximum so ab, daß es als solches nicht

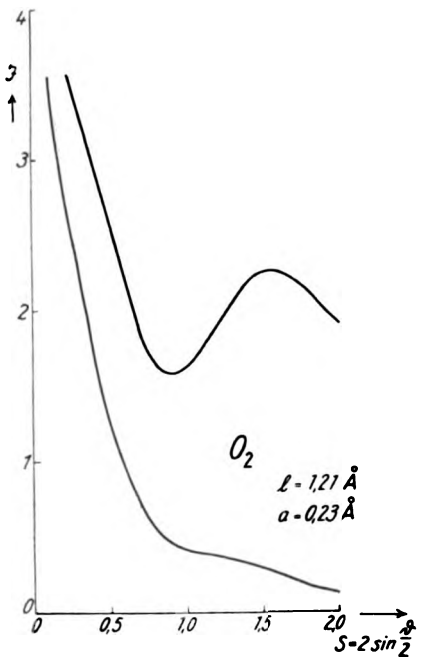


Fig. 9.

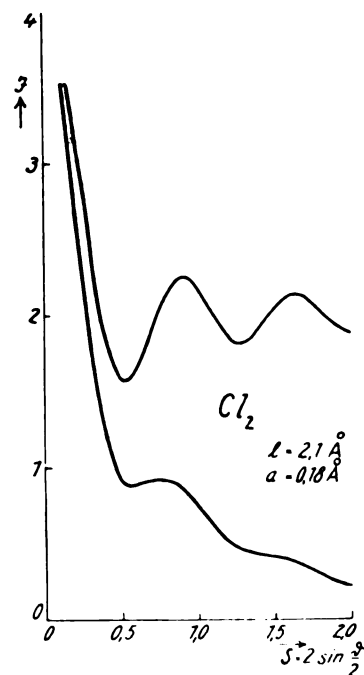


Fig. 10.

1) Inzwischen ist den Herren Mark und Wierl der schöne Versuch gelungen (Naturwiss. 18, Heft 9, 205, 1930), die hier diskutierten Interferenzen auch mit Kathodenstrahlen zu erhalten, deren Wellenlänge im Sinne von de Broglie etwa 30 mal kleiner war, als die von uns hauptsächlich benutzte Röntgenwellenlänge. Sie geben als Resultat ihrer Messung für CCl_4 den Abstand $l = 3,14 \text{ \AA}$. Dieser Wert sollte aber, ähnlich wie das hier mit unserem früheren Wert $l = 3,1 \text{ \AA}$ geschah, noch mit Rücksicht auf den allgemeinen Intensitätsabfall korrigiert werden, der bei Elektronenstrahlen ebenso auftritt, wie bei Röntgenstrahlen und übrigens auf Grund der Schrödinger-Gleichung wenigstens für genügend schnelle Elektronen leicht in ähnlicher Weise mit Hilfe der Fermi-Verteilung berechnet werden kann.

Herr Mark bemerkt, daß Herr Bothe gelegentlich eines Vortrages von mir in Zürich auf die Möglichkeit hinwies, Elektronenstrahlen an Stelle von Röntgenstrahlen zu verwenden. Ich darf hier zusätzlich bemerken, daß nach einem früheren Vortrage von mir in der Berliner Physikalischen Gesellschaft Herr Pringsheim eine ähnliche Bemerkung machte.

2) F. Rasetti, Phys. Rev. 34, 367, 1929.

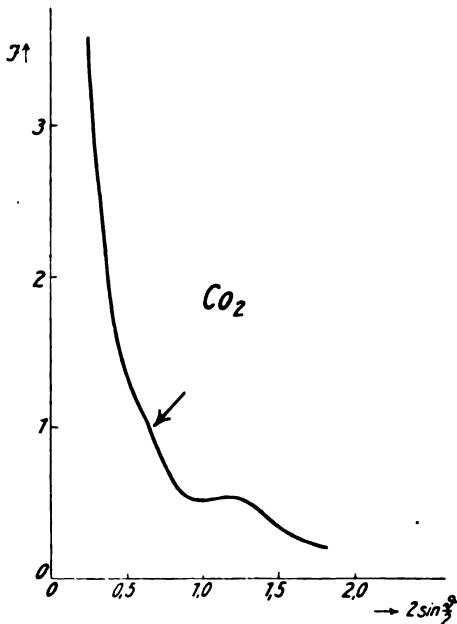


Fig. 11.

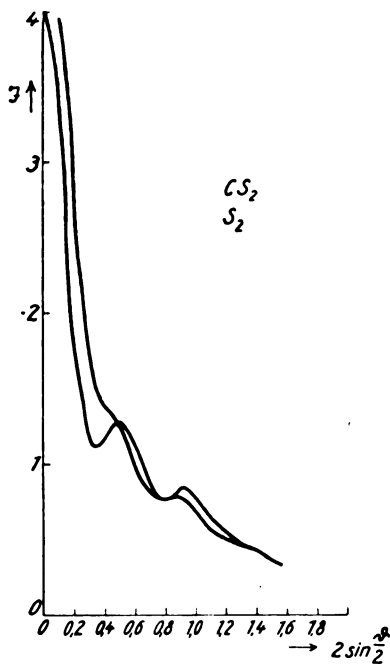


Fig. 12.

mehr erkennbar ist. Die Verhältnisse werden durch Fig. 8 veranschaulicht; die obere Kurve würde für punktförmige Atome gelten, die untere Kurve berücksichtigt die endliche Größe der Elektronenhülle. Hier ist, wie in allen folgenden Kurven der Faktor $\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}$ weggelassen worden, die Polarisation der Streustrahlung blieb

also unberücksichtigt. Die Abszisse ist stets $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$. Mit zunehmendem Atomgewicht konzentriert sich nach dem Früheren die Dichte der Elektronenladung um den Kern (die charakteristische Länge $a = \frac{0,47}{z^{1/2}}$ wird kleiner); andererseits nimmt die Größe der Atome (Größe gemeint im Sinne ihres Raumbedarfes) zu. Vergleicht man daher zweiatomige Moleküle mit Atomen verschiedenen Atomgewichtes, so sollte die Interferenz zwischen den beiden Atomstreustrahlungen deutlicher werden mit zunehmendem Atomgewicht. Ein Versuch dieses zu veranschaulichen, bilden die weiteren Kurvenbilder Fig. 9 und 10. Die erstgenannte Figur bezieht sich auf Sauerstoff, die zweite auf Chlor. Die oberen Kurven stellen wieder das Ergebnis der Punkttheorie dar, während bei den unteren Kurven die Ausdehnung der Atome berücksichtigt ist. Bei O_2 kann sich das Interferenzmaximum schon ein wenig besser durchsetzen und bei Cl_2 mit einem wesentlich größeren Atomabstand und mit besserer Konzentration der Elektronen um die Kerne ist ein stärkeres Hervortreten zu erwarten.

Die Versuche, welche Gajewski an N_2 und O_2 ausgeführt hat, lieferten Ergebnisse, die allem Anscheine nach mit den oben geschilderten Erwartungen übereinstimmen. Nur Cl_2 haben wir bisher noch nicht untersucht; unsere Erfahrungen mit der Verbindung CH_2Cl_2 , in welcher 2 Cl -Atome durch ein C -Atom verbunden sind, entsprechen indessen den Erwartungen und lassen vermuten, daß das für Cl_2 entworfene Streubild mit der Wirklichkeit weitgehend übereinstimmen wird.

In ähnlicher Weise werden die Überlegungen illustriert durch die experimentellen Ergebnisse, die bei der Durchstrahlung der Moleküle CO_2 und CS_2 erhalten werden. Die Kohlensäure ergibt einen allgemeinen Abfall, jedenfalls ohne ausgesprochenes erstes Maximum, während bei Schwefelkohlenstoff die ersten beiden Interferenzbanden deutlich herauskommen. Die Verhältnisse nach der Theorie werden durch die Kurven Fig. 11 und Fig. 12 dargestellt. In der CO_2 -Kurve ist durch einen Pfeil diejenige Stelle angedeutet, wo das erste Maximum nach der Punkttheorie hinkommen sollte. In Fig. 12, die sich auf CS_2 bezieht, sind zwei Kurven gezeichnet: die mit den ausgeprägten Maxima entstand unter Vernachlässigung der Streuung des C -Atomes, in der glatter verlaufenden Kurve sind alle 3 Atome berücksichtigt. Das Experiment hatte bei CS_2 ein Ergebnis, das vielleicht mehr einer Zwischenkurve ähnlich ist. Erst nach Ausführung einer genaueren Reduktion der Schwärzungskurve

wird indessen eine endgültige Entscheidung getroffen werden können.

Schließlich ist noch in einer letzten Kurve, Fig. 13 eingezeichnet, was theoretisch zu erwarten ist für die beiden cis-trans-isomeren Äthylenderivate, $C_2H_2Cl_2$, über die wir neulich (P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 142, 1930) berichteten. Es war, wie dort angegeben, experimentell feststellbar, daß die ersten Maxima für die beiden Isomere unter verschiedenen Winkeln auftreten und zwar für die trans-Verbindung (mit

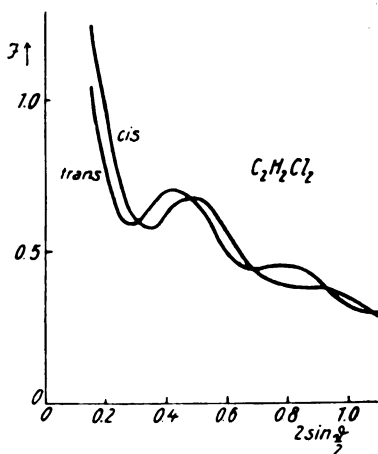


Fig. 13.

dem größeren Abstand $Cl-Cl$ unter einem kleineren Winkel, als für die cis-Verbindung. Überdies ist experimentell bei der trans-Verbindung das Maximum zweiter Ordnung viel deutlicher als bei der cis-Verbindung, was ebenfalls der nach der Theorie entworfenen Fig. 13 entsprechen würde. Dagegen liegt es dem ersten Maximum näher als nach der theoretischen Kurve, in welcher aber die Streuung der C -Atome noch nicht berücksichtigt ist. Einen genaueren Bericht über die diesbezüglichen experimentellen Resultate wird Herr Ehrhardt geben.

Alles im allem ist klar, daß unter Berücksichtigung der Atomdimension (auf Grund der Thomas-Fermi-Verteilung) die Interferenztheorie der molekularen Streuung Resultate liefert, die weitgehend mit unseren experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

Leipzig, den 6. März 1930.

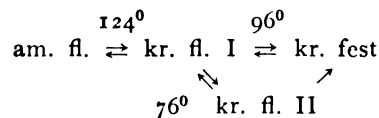
(Eingegangen 6. März 1930).

Über optisch leere, kristalline Flüssigkeiten und über die verschiedenen Arten der kristallinen Flüssigkeiten.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.)

Von D. Vorländer.

Vor 2 Jahrzehnten habe ich in den Aryliden-*p*-amino- α -methylzimtsäureestern Substanzen entdeckt, die mehrere kristallin flüssige (kr. fl.) Phasen geben, von denen einige zwischen Objektträger und Deckglas oder auch nur auf einer Glasfläche ausgebreitet vollständig klar und durchsichtig, ultramikroskopisch optisch leer sind¹⁾. In ihrem optischen Verhalten gleichen diese Schichten den senkrecht zur optischen Achse geschnittenen einachsigen festen Kristallplatten vollständig. Allerdings, sobald sie bewegt werden, etwa zu fließen anfangen, werden sie in ihrer Ordnung gestört und trübe. Ich erwähne besonders den *p*-Aethoxybenzal-*p*-amino- α -methylzimtsäure-aethylester, kurz genannt: Aethoxyester. Jede Silbe in dem langen Namen hat ihre besondere Bedeutung: Die Para-Stellung der Gruppen ist nach meiner chemischen Theorie der kr. Flüssigkeiten wesentlich für die lineare Gestalt des Moleküls; durch das α -Methyl wird die Substanz gegen Hitze beständiger, niedriger schmelzend, aber auch in den kr. fl. Eigenschaften durch Verzweigung der Kette geschwächt; deshalb sind zur Stärkung der kr. fl. Eigenschaften die Doppelbindung des Zimtsäureesters und die beiden Aethyle an den Enden des Moleküls notwendig. Der Ester bildet zwei kr. fl. Phasen, von denen die eine monotrop zur kr. festen Phase und ziemlich dickflüssig (kr. fl. II) ist; diese gibt die am straffsten einachsig geordnete und aufgerichtete, optisch leere kr. Flüssigkeit. Die andere kr. fl. Phase I ist zwar gleichfalls einachsig aufgerichtet, aber infolge ihrer größeren Beweglichkeit nur in dünneren Schichten klar:



Der Aethoxyester ist vielfach zu physikalischen Messungen benutzt worden. Der Übergang von kr. fl. I zu kr. fl. II erfolgt ruckartig unter plötzlicher Änderung der Doppelbrechung und anderer Eigenschaften. Indessen fehlt doch die Hauptsache: eine genauere Angabe über die Zähigkeit jener bemerkenswerten optisch leeren kr. fl. Phase II, von der ich früher nur sagen konnte,

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 2033, 1908.

Dichte und Zähigkeit des *p*-Aethoxybenzalamino- α -methylzimtsäureaethylesters.

1. Messung bei sinkender Temperatur.

Temperatur	Dichte	Zähigkeit in Poisen	
129,7	1,036	0,069	am. fl.
127,8	1,037	0,072	"
126,8	1,038	0,074	"
125,8	1,039	0,076	"
124,9	1,040	0,079	"
123,9	1,042	0,080	"
122,9	1,043	0,082	"
122,0	1,044	0,073	kr. fl. I Anfang
121,2	1,045	0,066	kr. fl. I
120,3	1,046	0,067	"
118,3	1,048	0,068	"
113,7	1,053	0,075	"
107,8	1,058	0,086	"
103,4	1,061	0,095	"
97,6	1,067	0,11	"
95,2	1,069	0,115	"
90,3	1,074	0,14	"
88,3	1,075	0,15	"
81,0	1,082	0,21	"
75,5	1,085	0,25	"

Substanz zu jeder Messung amorph aufgeschmolzen und abgeschreckt.

75,5	1,087	3,3	kr. fl. II Anfang
75,0	1,088	8,2	kr. fl. II
74,3	1,089	9,9	"
73,2	1,090	13	"
72,0	1,091	18	"
71,0	1,093	24	"

2. Messungen bei steigender Temperatur.

95,2	1,069	0,119	kr. fl. I
96,6	1,068	0,114	"
97,6	1,067	0,111	"
98,6	1,066	0,106	"
99,5	1,065	0,105	"
101,5	1,063	0,101	"
103,4	1,061	0,095	"
105,3	1,060	0,089	"
107,3	1,058	0,086	"
109,1	1,056	0,081	"
111,0	1,054	0,078	"
113,7	1,051	0,075	"
116,5	1,049	0,073	"
119,3	1,045	0,067	"
121,1	1,042	0,066	"
122,5	1,041	0,082	am. fl.
123,0	1,040	0,079	"
126,0	1,037	0,076	"
128,7	1,035	0,071	"

Die Bestimmungen der Dichte des Aethoxyesters hatte bereits Dickenschied¹⁾ ausgeführt, dessen Messungen wir zum Teil benutzen konnten. Einige Angaben über die Dichte desselben Esters befinden sich in der Untersuchung von F. M. Jaeger über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie der Flüssigkeiten²⁾.

1) Diss. Halle, 1908.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **101**, 154, 1917.

daß sie etwa die Zähigkeit einer klaren dicken Zuckerlösung habe. Erst in der Nachkriegszeit war ich dank der Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft imstande, mir kr. fl. Substanzen in solcher Menge herzustellen, um die Zähigkeitsmessungen durchzuführen. Mit Hilfe eines bedeutend verkleinerten Lawaczeck-Viskosimeters¹⁾, in welchem ein Metallstab innerhalb eines Glasrohres hinabfällt, das im Heizbad stehend mit der zu untersuchenden kr. Flüssigkeit gefüllt ist, gelang es, mit etwa 5—8 ccm der Schmelze auszukommen. Die Kippvorrichtung des Original-Lawaczeck-Viskosimeters war nicht verwendbar. Wir haben deshalb den geeichten Metallstab — Aluminium für geringere, vergoldetes Eisen für mittlere, Silber für größere Zähigkeit — an einem dünnen Platindraht befestigt und aufgehängt, so daß das Fallen ebenso wie das Wiederhochziehen des Metallstabes (nach jeder Messung) leicht vonstatten ging. Ich bringe in den folgenden Zahlen die Resultate einer Untersuchung, die ich gemeinsam mit Adolf-Henrich Krummacher²⁾ an dem genannten Aethoxyester durchführen konnte.

Temp.	Dichte	
95°	1,0673	kr. fl. I
115°	1,0491	am. fl.
120°	1,0428	"
140°	1,0257	"
160°	1,0086	"

Die Dichte gehört zu denjenigen Eigenschaften, die sich bei den kr. fl. Umwandlungen am wenigsten sprunghaft zeigen, dagegen beim Erstarren zur kr. festen Phase zuweilen so stark ändern, daß die Glasgefäße infolge der Volumänderung zertrümmert werden.

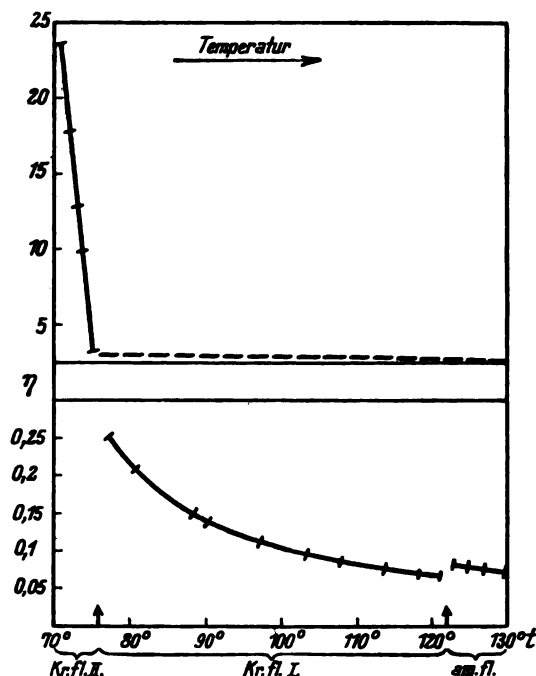
Um einen Vergleich zu haben, seien einige Werte für die Zähigkeit η im gleichen Maße (in Poisen), wie im Kurvenbilde, nach Landolt-Börnsteins Tabellen angegeben: η für Wasser von 20° = 0,01006; für Rizinusöl von 16,1° = 13,704, für Rizinusöl von 6,5° = 32,95. Die amorphe Schmelze des Aethoxyesters hat nach dem unteren Kurvenbilde zwischen 129° und 123° eine Zähigkeit von 0,071 bis etwa 0,082, ist also 7—8mal dickflüssiger als Wasser³⁾. Kr. fl. I ist bei der Entstehung (121—123°) anfangs dünner flüssig, als die amorphe Schmelze,

1) Zeitschr. V. d. I., S. 677, 1919; Heinze, Diss. Berlin, 1925; Erk, Chem. Zentralbl. **1**, 723, 1928.

2) Diss. Halle, 1929.

3) Auf dem oberen Kurvenbilde sind die Messungen von dem unteren Kurvenbilde durch die punktierte fast horizontale Linie angedeutet.

eine Erscheinung, die Rudolf Schenck¹⁾ an einigen anderen kr. fl. Substanzen bereits beobachtet hat. Die Zähigkeit der kr. fl. Phase I nimmt dann temperaturabwärts zu, so daß der anfängliche Wert von 0,066 in der Nähe des Umwandlungspunktes zu kr. fl. I bei 75,5° auf 0,25, etwa auf das 4fache gestiegen ist. Bei der Umwandlung von kr. fl. I zu kr. fl. II bei 74–76°, die im Viskosimeter nur nach vorhergehender Unterkühlung der Schmelze zu beobachten ist,



Kurvenbild I. *p*-Aethoxybenzalamino- α -methylzimtsäureäthylester; Zähigkeit η .

erfolgt eine plötzliche gewaltige Zunahme der Zähigkeit, welche im oberen Kurvenbilde ersichtlich wird; bei 72–73° ist bereits die Zähigkeit des Rizinusöls mit dem 1400fachen Werte der inneren Reibung des Wassers erreicht. Kr. fl. II läßt sich bis auf Zimmertemperatur unterkühlen, wird dann stärker zähflüssig; doch ist in dem Fallrohr dieser Zustand nicht zu beobachten, weil vorm der die kr. feste Phase hineinwächst.

Zusammen mit Kurt Thinius²⁾ habe ich die bei den Umwandlungspunkten des Aethoxyesters zu erwartenden Wärmetönungen nachweisen können, obgleich die für kr. fl. II erforderliche Unterkühlung der Schmelze wegen der Apparatur weit schwieriger zu erreichen war, als bei den Zähigkeitsmessungen. Wir bedienten uns der nur wenig abgeänderten Differential-

methode von Roberts und Auston¹⁾. In der folgenden Tabelle ist deutlich ein Maximum in der Temperaturdifferenz Δ zwischen Heizbad und Schmelze, bei steigender Temperatur des äußeren Bades ersichtlich (in Milli-Volt am Thermolement).

Zeit in Min.	außerhalb innerhalb der Schmelze		
	Milli-Volt	Δ	
0	3,70	0,02	kr. fl. II
3	3,80	0,02	„
9	3,90	0,02	„
12	4,00	0,02	„
16	4,10	0,03	kr. fl. I
18	4,30	0,04	
20	4,35	0,03	
27	4,60	0,02	„
38	4,80	0,02	„
45	4,90	0,02	„
53	5,05	0,02	„

Wärmetönung Δ beim Übergang kr. fl. II $\rightarrow$ kr. fl. I des *p*-Aethoxybenzal-*p*-amino- α -methylzimtsäureäthylesters mit steigender Temperatur des äußeren Bades in Milli-Volt.

G. Tammann hat in seinem weit verbreiteten Buche über „Aggregatzustände“ (1922), offenbar ohne meine Ester jemals gesehen zu haben, mitgeteilt, jene optisch leeren kristallinen Flüssigkeiten seien gar keine Flüssigkeiten, sondern feste „weiche Kristalle“. Diese unrichtige Angabe ist zugunsten der Auffassung der kristallinen Flüssigkeiten als Emulsionen, welche nicht gut optisch leer sein können, erdacht worden.

Ebenso unmöglich wie die Emulsionshypothese ist die Schwarmhypothese. Nach letzterer sollen anisotrope Schwärme parallel gerichteter Moleküle innerhalb der amorphen Schmelze, also zwischen eingeordneten Molekülen, in den kr. Flüssigkeiten existieren. Durch lebhaftes Quirlen müßte man die „anisotropen Flüssigkeiten“ isotrop machen und klären können; genau das Gegenteil trifft zu: durch Quirlen nimmt die Trübung der dünnflüssigen kr. Schmelzen zu. Wenn man den klaren Schmelzen des Aethoxyesters (kr. fl. II) sehr kleine Mengen ($< 0,01$ pCt) eines mit der amorphen Schmelze in jedem Verhältnis mischbaren isotropen Mediums (Zimtsäureäthylester, Olivenöl, Paraffinum liquidum) zusetzt, so wird die optisch leere und klare kr. fl. Schicht des Aethoxyesters sofort trübe und in ihrer Ordnung gestört.

W. Kast²⁾ hat die Dielektrizitätskonstanten

1) Dittler, Mineralsynthetisches Praktikum, Leipzig 1914, S. 64; Fenner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**, 169, 1914.

2) Ann. d. Phys. (IV), **73**, 154 1924.

1) Kr. Flüssigkeiten und fl. Kristalle, Leipzig 1905.
2) Diss. Halle, 1928, Zeit-Temperatur-Kurven hat G. Kreiss, Diss. Halle, 1926, aufgenommen.

einiger kr. fl. Schmelzen unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes gemessen und gefunden, daß die dünner flüssige kr. Phase I des Aethoxyesters¹⁾ sich beeinflussen läßt, aber im anderen Sinne als bei den *p*-Azoxyphenoläthern und beim Anisaldazin: „daß in dem einen Falle die Längsachse der Moleküle die Richtung ihrer kleinsten, im anderen Falle ihrer größten Dielektrizitätskonstante wird“. Man darf daraus schließen, daß die kr. fl. Phase I des Aethoxyesters verschieden ist von den übrigen genannten kr. Flüssigkeiten, eine Verschiedenheit, die auch in der abweichenden Neigung zur einachsigen Aufrichtung und in anderen Eigenschaften bemerkbar wird. Wenn aber dann bei Cholesterylbenzoat, Anisalaminozimtsäureäthylester und Azoxybenzoesäureäthylester nach Kast überhaupt kein Einfluß auf die Dielektrizitätskonstante bemerkbar wird, so könnte hierbei weniger die Art der kr. Flüssigkeiten, als deren größere Zähigkeit ausschlaggebend sein. —

Die verschiedenen Arten der kristallinen Flüssigkeiten.

Überblickt man die mannigfachen Formen und Arten der kr. Flüssigkeiten, so muß man zwei Arten anerkennen: A) die optisch inaktiven oder schwach aktiven, nicht pleochroitischen kr. Flüssigkeiten mit ihrem bei einachsiger Aufrichtung stets auftretenden optisch positiven Charakter der Doppelbrechung²⁾; B) die stark pleochroitischen und zirkularen kr. Flüssigkeiten mit ihrem bei einachsiger Aufrichtung grundsätzlich optisch negativen Charakter der Doppelbrechung²⁾.

Diese sind die beiden exakt festgestellten Hauptarten, von denen jede wieder in sehr verschiedenen Formen auftreten kann. Eine Ausnahme von jener Gesetzmäßigkeit im Charakter der Doppelbrechung bei A und B wird man niemals nachweisen können.

Die kr. fl. Phasen I und II meines Aethoxyesters gehören beide zur Art A. Die nicht pleochroitische inaktive Art A will man nun weiterhin dualistisch einteilen. Da wird zunächst die Zweiteilung bei O. Lehmann, fließende Kristalle — flüssige Kristalle, angeführt. Das Wort fließend im Gegensatz zu flüssig prägte O. Lehmann, als ich ihm den *p*-Azoxybenzoesäureäthylester und den *p*-Azoxyzimtsäureäthylester gesendet hatte mit der Zuschrift: „hier liegen besondere Formen vor, verschieden von Gattermanns Azoxyphenoläthern“. Da ich

weitere Präparate an O. Lehmann nicht verschickt habe, so blieb er lebenslänglich bei diesen ihm zugänglichen und bekannten Formen stehen. Mit den Worten flüssig und fließend sollte, abgesehen von der verschiedenen Gestalt der kr. Flüssigkeiten, hauptsächlich die verschiedene Zähigkeit veranschaulicht werden: flüssig = dünner flüssig, fließend = dicker flüssig.

Die oben genannten beiden kr. fl. Phasen des Aethoxyesters gehören nun zu keiner dieser inaktiven Gruppen „fließend — flüssig“: Die kr. fl. Phase I ist zwar dünner flüssig, hat aber mit ihrer Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung keine Ähnlichkeit mit Gattermanns *p*-Azoxyphenoläthern, die sich im reinen Zustande nicht einachsig aufrichten lassen, und sie bildet auch keine Schlieren und Tropfen, wie die Azoxyphenoläther. Die zähe flüssige kr. Phase II des Aethoxyesters liefert keine konischen Gebilde¹⁾, Pocken und Stäbchen, wie meine *p*-Azoxykarbonsäureester, denen überdies die Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung zwischen zwei Glasflächen ganz fehlt, welche gerade bei den kr. Flüssigkeiten I und II des Aethoxyesters vorherrscht. Die Unterschiede treten konoskopisch zwischen gekreuzten Nikols scharf hervor.

Nach ihrer Zähigkeit lassen sich die kr. Flüssigkeiten nicht in verschiedene Arten einteilen, denn ich habe außer den gewöhnlichen als flüssig zu bezeichnenden Phasen alle Grade der Zähigkeit kennengelehrt, die möglich sind, bis zum zähen, kaum mehr fließenden kr. Harz, und bis zum spröden kr. Lack oder kr. Glas. Hier bestehen genau dieselben Verhältnisse, wie im amorphen Gebiet, wo man Flüssigkeiten „im engeren und im weiteren Sinne“ hat unterscheiden wollen, doch ohne eine Grenze zwischen beide setzen zu können²⁾. Schlieren und Stäbchen treten in sehr verschiedenem Zähigkeitsbereich auf. Zähe und spröde kr. Harze und Lacke sind oft in ihrer Struktur schlierig, obgleich sie nach jenem Dualismus gerade besonders dünnflüssig sein sollten; und Stäbchen-Formen sind oft recht beweglich, zumal bei ihrer Bildung in der Wärme, obgleich sie schwerer beweglich sein müßten. Doch treten bei dimorphen Substanzen, welche Schlieren und Stäbchen bilden, gewöhnlich die Schlieren bei höherer Temperatur und größerer Beweglichkeit, die Stäbchen aber umgekehrt bei tieferer Temperatur und mit geringerer Zähigkeit auf. Diese Reihenfolge kann indessen verursacht sein durch günstigere Bedingungen zur Ordnung der Moleküle bei tieferer Temperatur auch innerhalb des Bereichs einer und derselben Art von kr. Flüssigkeit.

1) Kr. fl. II des Äthoxyesters wurde wegen mangelnder Unterkühlung nicht erreicht.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 641, 1911; Physik. Zeitschr. **15**, 141, 1914.

1) Feldtkeller u. Walter, Zeitschr. f. Krist. **60**, 349, 1925.

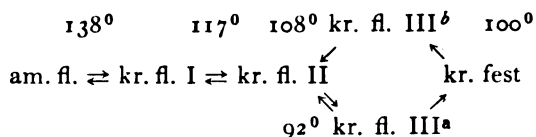
2) Zeitschr. f. angew. Chem. **43**, 13, 1930.

Die weitere Zweiteilung der inaktiven kr. Flüssigkeiten bei Moll und Ornstein¹⁾ „Exfeste Phase — exflüssige Phase“ beruht auf dem Gedanken, daß die kr. fl. Phasen verschieden sein könnten, je nachdem sie temperaturabwärts aus der amorphen Schmelze oder temperaturaufwärts beim Schmelzen der festen Kristalle entstünden. Die Annahme erwies sich als irrtümlich. Experimentell ergaben sich zwar Verschiedenheiten in der Lichtstreuung, aber exfest und exflüssig sind trotzdem gleich als Phasen. Daß in der Struktur der kr. fl. Phasen sehr oft Verschiedenheiten auftreten je nach der Vorgeschichte der Phasen, hat besondere, meist gute Gründe in der Adhäsion, Oberflächenwirkung, Anpassung an die vorangehende Phase usw.

Schließlich die Zweiteilung von G. Friedel²⁾: smektische Phase — nematische Phase. Hier wurden neue Worte gebildet für das, was frühere Entdecker stäbchen- und schlierenförmig benannt hatten. Der Dualismus wird infolge optischer Erscheinungen an keilförmigen Schichten mit den möglichen Raumgruppen, — zweidimensional und eindimensional — begründet. An Stelle der reinen Empirie in den Worten Stäbchen und Schlieren wird in die Namengebung die dualistische Theorie mit aufgenommen. Unzweifelhaft treten solche Formen, wie man sie als Stäbchen und Schlieren bezeichnen könnte, sehr oft auf. Andere Phasen kann man als grieselig, nebelig, marmoriert usw. kennzeichnen. Man wird jedoch in solchen Worten nicht mehr, als eine höchst annähernde und doch notwendige Beschreibung, aber keine scharfe Abgrenzung der Formen erblicken dürfen. Ich halte die Zweiteilung Friedels für verfehlt und möchte wohl um Entscheidung bitten, welche der beiden kr. fl. Phasen meines Aethoxyesters nematisch, und welche smektisch sein soll, da sie beide weder Schlieren (wie Azoxyphenoläther) noch konische Gebilde oder Stäbchen (wie Azoxykarbonsäureester) geben. Vor der wissenschaftlichen Aufnahme der Friedelschen Nomenklatur möchte ich ernstlich warnen. Nematisch soll nach dem griechischen $\nu\eta\mu\alpha$ = Faden oder Gespinnst bedeuten, aber faden- oder gespinnstförmige kr. Flüssigkeiten gibt es nicht. Das Wort smektisch ist nach dem griechischen $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$ = Seife gebildet, aber die kr. Flüssigkeiten haben mit Seife ganz und gar nichts zu tun. Die Seife besteht überhaupt nicht aus flüssigen Kristallen, sondern aus inhomogenen anisotropen Kolloiden oder Mizellen bzw. aus Lösungen von Wasser in festen Kristallen. Der Verwechslung von Gallerten oder Kolloiden mit kr. Flüssigkeiten wird durch jenen Namen Tür

und Tor geöffnet¹⁾. Nicht minder unglücklich ist das Wort mesomorph für krist. flüssig: die flüssigen Kristalle nehmen keine Zwischenstellung ein, sondern sie haben sowohl die Eigenschaften der amorphen Schmelzen als auch die der Kristalle, und sie sind Gebilde der primitiven, doch kraftvollen Äußerung des kristallinen Wesens der Stoffe. Man beachte den Widersinn, der ersichtlich wird, wenn mesomorphe“ Substanzen isomorph, dimorph oder polymorph auftreten.

Wenn nun trotz aller Zweiteilungen inaktive kr. fl. Substanzen der Art A erscheinen, die drei und mehr kr. fl. Phasen geben, so wird der Dualist natürlich die Existenz der dritten und jeder weiteren Phase bestreiten, wie dies Friedel²⁾ an meinem Anisal-*p*-aminozimtsäureäthylester — kurz genannt Anisalester — wirklich getan hat. Ich habe diesen Ester wiederholt beschrieben³⁾, will daher nur angeben, daß im Gegensatz zu dem Aethoxyester durch Fortfall des α -Methyls die kr. fl. Eigenschaften wachsen, die Unterkühlung also bei der Entstehung der Phasen weniger inpricht:



Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß der Anisalester mindestens 3 kr. fl. Phasen gibt, von denen kr. fl. III — die Numerierung erfolgt stets temperaturabwärts — zu den kr. Harzen gehört, während kr. fl. II konische Gebilde und Stäbchen besonderer Art bildet (verschieden von den Stäbchen der Azoxykarbonsäureester), und kr. fl. I fast der kr. fl. I. Phase des Aethoxyesters gleicht.

Wieder infolge der dankenswürdigen Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft konnte ich zusammen mit Adolf-Henrich Krummacher die Zähigkeitsmessungen der drei kr. fl. Phasen des Anisalesters ausführen und mit Kurt Thi-

1) P. von Weimarn hat in mehreren Abhandlungen doppelbrechende Bariumsulfat-Gallerten und ähnliche Dinge für aggregativ krist. flüssig gehalten. In dem Buche von Amborn und Frey „Das Polarisationsmikroskop“ (1926) werden als „flüssige“ Kristalle Myelinformen aus Lezithin, Natriumoleat, Ammoniumoleat (+ Wasser) beschrieben. Der Irrtum ist auf O. Lehmann zurückzuführen, welchem Unterschiede in stofflicher Richtung ganz fremd waren.

2) Compt. rend. **180**, 892 (1925). Chem. Z. II, 1925, 172.

3) Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924, S. 80. Zeitschr. phys. Chem. **57**, 361, 1906. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 4530, 1907.

1) Proc. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam **20**, 210 (1917). R. Riwlin, Diss. Utrecht 1923.

2) Ann. Physique **18** (1922).

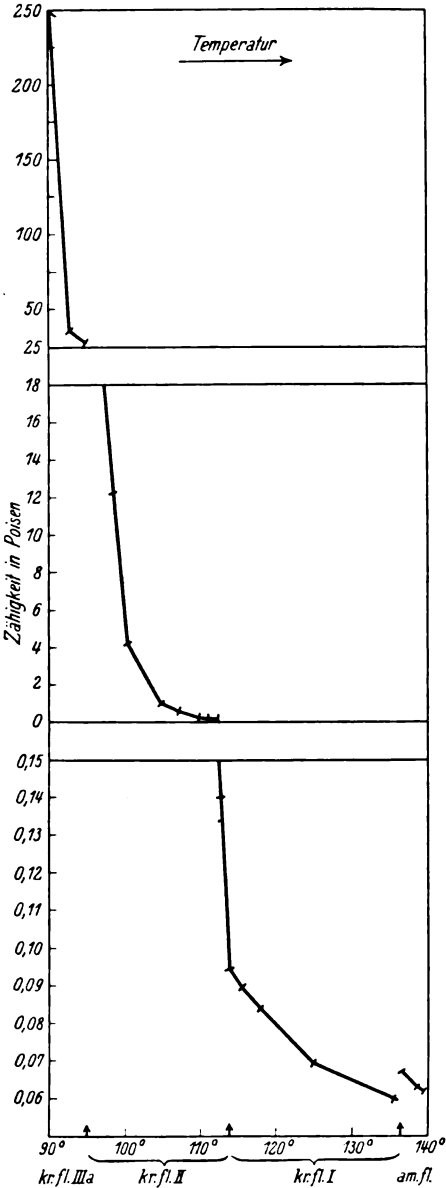
nus die Übergangspunkte durch Feststellung der relativen Wärmetönungen kennzeichnen.

Dichte und Zähigkeit des Anisal-*p*-aminozimtsäureaethylester.

Temperatur	Dichte	Zähigkeit in Poisen	
139,5	1,063	0,062	amorph
138,5	1,064	0,063	"
136,5	1,066	0,067	"
135,5	1,067	0,060	kr. fl. I
124,9	1,078	0,070	"
118,3	1,084	0,085	"
115,6	1,095	0,089	"
113,8	1,097	0,094	(Übergang)
112,8	1,101	0,14	kr. fl. II
112,4	1,101	0,20	"
111,0	1,102	0,26	"
110,0	1,104	0,31	"
107,2	1,107	0,84	"
105,3	1,110	1,00	"
100,5	1,114	4,2	"
98,5	1,115	12	"
94,7	1,119	29	"
92,7	1,120	37	"
90,3	1,122	2,5 · 10 ²	kr. fl. IIIa
89,5	1,123	4,8 · 10 ³	"

Der Anisalester zeigt in seiner Zähigkeit beim Übergang am fl. → kr. fl. I eine ganz ähnliche Erscheinung wie der Aethoxyester, und beim Übergang kr. fl. I → kr. fl. II ein starkes Ansteigen der Kurve; die Zähigkeit erreicht noch vor dem Übergang in kr. fl. III^a sehr beträchtliche Werte, bei 95° $\eta = 28,7$. Der Übergang kr. fl. II → kr. fl. III^a, der äußerlich an einer plötzlichen Aufhellung der trüben Schmelze im Fallrohr gut zu sehen ist, bewirkt eine erneute sehr große Steigerung der Zähigkeit, die bei 89,5° $\eta = 4,8 \cdot 10^3$ erreicht. Tiefer mit der Temperatur zu gehen, gelang uns nicht, weil dann langsam hineinwachsend die kr. feste Phase erschien und der Fallkörper steckenblieb. Beim Aufwärtsgehen mit der Temperatur in der kr. festen Phase und bei einstündigem Halten der Temperatur auf 105° war eine Bewegung des in der Substanz frei schwebenden Silber-Fallkörpers nicht zu beobachten. Die fragliche Phase kr. fl. III^b ist somit als kr. Harz mit der von uns angewandten Methode in ihrer Zähigkeit ($? \eta > 10^5$) nicht mehr zu erfassen. Auch kr. fl. III^a ist noch vor dem Erstarren zur kr. festen Phase, die in ihrer Gestalt völlig verschieden ist von den kr. fl. Phasen, so zähe, daß beim Herausziehen eines eingeschmolzenen Glasstabes Teile der kr. fl. Masse herausbröckeln; gleichwohl ist diese Masse nicht kr. fest, und sie besteht auch nicht aus festen weichen Kristallen¹⁾.

1) Daß solche kr. Harze nicht aus einem Brei von in amorpher Schmelze eingebetteten festen Kristallen bestehen, ließ sich bei einer gemeinsam



Kurvenbild II. Anisalaminozimtsäureaethylester; Zähigkeit η .

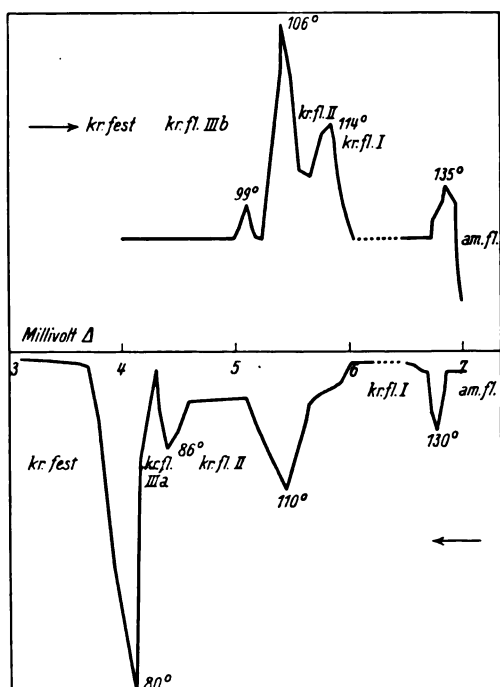
Die Werte für die Dichten des Anisalesters sind zum großen Teil von Dickenschied¹⁾ ermittelt worden.

mit F. Rinne in Leipzig durchgeführten Röntgenanalyse des Anisal- α -aminonaphthyl-azobenzols zeigen (nach Bragg). Die Verbindung gibt bei der Unterkühlung der amorphen Schmelze ein zu Demonstrationszwecken vorzüglich geeignetes, dauerhaftes kristallines Harz. Trotz mehrstündiger Belichtung gab das kr. Harz auf der photogr. Platte keine Beugungserscheinungen; diese traten aber sofort auf, nachdem das gleiche Präparat kr. fest erstarrt war.

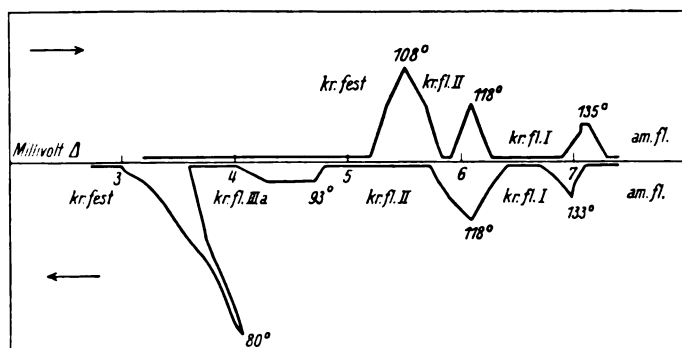
1) Diss. Halle, 1908.

Die Feststellung der Wärmetönungen bei den einzelnen Übergangspunkten des Anisalesters nach der Differentialmethode von Roberts und Auston sollte Klarheit schaffen bezüglich der sonderbaren, auf Grund mikroskopischer und anderer Beobachtungen früher ermittelten Unterschiede von kr. fl. IIIa und kr. fl. IIIb.

Um die Ablesungen empfindlicher zu machen, war das innerhalb der Schmelze zur Messung der Temperaturdifferenzen Δ dienende Eisen-Konstanten-Thermoelement mit einem Spiegelgalvanometer verbunden. Trägt man die äußere Badtemperatur als Abszisse, die Temperaturdifferenz Δ als Ordinate auf (beide in Millivolt), so wird jede Umwandlungserscheinung als eine Abweichung von der Parallelen zur Abszisse in der Kurve vermerkt. Δ erscheint bei steigender und sinkender Temperatur mit entgegen-



1. Bild.



2. Bild.

Kurvenbilder III. Anisalaminozimtsäureäthylester;
relative Wärmetönungen.

gesetztem Vorzeichen. Die Maxima der Abweichung in Richtung der Ordinate entsprechen den Umwandlungspunkten, welche temperaturabwärts infolge von Unterkühlung oder beginnender Zersetzung der Schmelze erniedrigt werden. Die langen Parallelen, auf denen Δ zwischen diesen Punkten konstant bleibt, sind in den Bildern verkürzt.

Die bereits bekannten Umwandlungspunkte des Anisalesters treten thermisch deutlich hervor (1. Bild). In mehreren Versuchen gelang es auch den Übergang kr. fest $\rightarrow$ kr. fl. IIIb zu finden. In nur zwei Versuchen, die von kr. fl. I mit sinkender Temperatur ausgingen, gelang der Nachweis von kr. fl. IIIa; in den meisten Versuchen kam vorzeitig die kr. feste Phase mit ihrer großen Erstarrungswärme hinein. Die Übergänge am fl. $\rightleftharpoons$ kr. fl. I und kr. fl. I $\rightleftharpoons$ kr. fl. II kann man leicht auch mit Tischinstrumenten, empfindlichen Millivoltmetern (statt des Spiegelgalvanometers) auffinden (2. Bild). Der Unterschied zwischen IIIa (temperaturabwärts) und IIIb (temperaturaufwärts) bleibt bestehen.

Die Ergebnisse zahlreicher anderer Messungen werden wir an anderer Stelle veröffentlichen. Besonders schön kommen die drei kr. fl. Phasen des

Zimtsäureäthylester-azophenolacetats durch ihre Umwandlungswärmen heraus. Auch die Existenz der 4 kr. fl. Phasen des *p*-Phenylbenzalaminozimtsäureäthylesters wurde bestätigt. Die Auswahl der kr. fl. Substanzen ist leider beschränkt auf solche Substanzen, die die lange Erhitzungsdauer aushalten, und die nicht allzu hoch schmelzen. —

Die Ausführungen von E. Alexander und K. Herrmann¹⁾ bringen den wichtigen Hinweis auf die schon früher von Schoenflies in seiner „Theorie der Kristallstruktur“ abgeleiteten Raumgruppen mit unendlich vielen eindimensionalen linearen und mit 80 zweidimensionalen Translationsgruppen. Ich habe vor mehreren Jahren aus dem Gesamtverhalten der kr. Flüssigkeiten den Satz abgeleitet: „ihr Bau ist mindestens periodisch eindimensional“²⁾. Die Ergebnisse meiner Experimentalarbeiten, die Abhängigkeit des kr. fl. Zustandes von der linearen Gestalt der Moleküle, die demfolgend von mir auf allen Wegen ermittelte Einachsigkeit der Formen, der Nachweis, daß in den kr. Flüssigkeiten die Moleküle in bestimmter Bündelung angeordnet sind (also nicht etwa nur in variablen Schwärmen parallel nebeneinander liegen), die Polymorphie im kr. fl. Zustand — alles dies und vieles andere (Bildung von Mischkristallen; Nichtexistenz von regulären, opt. isotropen flüssigen Kristallen) könnte in jenem großen, bisher unbeachteten Gebiet von ein- und zweidimen-

1) Zeitschr. f. Krist. **69**, 285 (1928).

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **105**, 213 (1923).

sionalen Raumgruppen vortrefflich untergebracht werden. Die Hilfsmittel fehlen einstweilen, um die vorhandenen kr. fl. Formen bestimmten theoretisch abgeleiteten Raumgruppen zuzuteilen. Das Gemeinsame in der Gestaltung der flüssigen und festen Kristalle bleibt unter allen Umständen bestehen in der vektoriellen, mindestens in einer Richtung sich erstreckenden Ordnung der Bauteilchen infolge molekularer oder atomarer Gestalt und Energie.

Es liegt kein Grund vor, für die kr. Flüssigkeiten neue Namen einzuführen — auch die Bezeichnung als „anisotrope Flüssigkeiten“ führt zu Irrwegen —, denn jeder andere Name zerstört die wichtigsten, den flüssigen wie den festen Kristallen eigenen Zusammenhänge auf physikalischem und chemischem Gebiete¹⁾. Es fehlt der Anlaß, die dreidimensionalen Raumformen allein für „Kristalle“ anzusprechen, wenn auch diese dreidimensionalen Formen die älteren und die bisher vorherrschenden gewesen sein mögen. Geht man auf den Ursprung der Bildung des Wortes „Kristall“ zurück, auf die beim Abkühlen der amorphen gewöhnlichen Flüssigkeiten ohne jeden äußeren andern Zwang erscheinende sinnfällige Gestaltung, so stehen die flüssigen und festen Kristalle gleichberechtigt nebeneinander. Je weiter man den Bauplan macht für das Gebäude, um so besser wird man in Zukunft der von der Natur gelieferten Mannigfaltigkeit Wohnraum schaffen können.

1) Vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. **93**, 516 (1919); **118**, 24 (1925); **129**, 468 (1927).

(Eingegangen 27. Februar 1930.)

Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs.

Von A. Smits und J. de Gruyter.

1. Nun es Bonhoeffer und Harteck¹⁾, sowie Eucken und Hiller²⁾ gelungen ist, die Komplexität des Wasserstoffs experimentell zu beweisen und Daten zu erhalten, woraus Verfasser³⁾ den Typus des Pseudosystems ableiten konnte, lag es auf der Hand, Stickstoff zu untersuchen, der vermutlich auch aus zwei verschiedenen Molekülarten zusammengestellt ist. Zwischen diesen verschiedenen Molekülarten werden aus theoretischen Gründen ähnliche feine Unter-

schiede erwartet, wie bei dem Wasserstoff. Während aber bei Wasserstoff die Lage des totalen inneren Gleichgewichts oberhalb 170° abs. sich beinahe nicht mehr ändert, wird dieses Verhalten bei dem Stickstoff schon unterhalb 3° abs. erwartet.

Es fragt sich nun, wie rasch das innere Gleichgewicht sich einstellt. — Wenn dies nicht zu schnell geht, wird es möglich sein, durch die Methode der fraktionierten Destillation, wie Smits diese schon oft bei ähnlichen Versuchen anwandte, die Komplexität zu beweisen. Wenn nämlich der Stickstoff vollkommen rein ist, und dessenungeachtet die abdestillierte Fraktion bei derselben Temperatur einen, sei es auch vorübergehend, höheren Dampfdruck zeigt, als der Rest, so ist die Komplexität bewiesen. Nun ist die Methode der fraktionierten Destillation eine sehr scharfe Methode zur Kontrolle der Reinheit und daher ist diese Methode zum Nachweis der Komplexität nur überzeugend, wenn die Druckdifferenz mit der Zeit oder nach Zufügung eines Katalysators schließlich wieder vollkommen verschwindet, und also jede Fraktion am Ende denselben Dampfdruck, wie der Rest, zeigt.

2. Die hier folgenden Untersuchungen bezweckten zu prüfen, ob sich die Komplexität des Stickstoffs bei der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs nachweisen läßt.

Äußerst reiner Stickstoff wurde in einem aus Jenaer Apparategläse angefertigten Apparat, Fig. 1, bereitet. Der Stickstoff wurde in dem großen Fraktionierkolben *A* aus 140 g NaNO_3 , 140 g K_2CrO_4 und 400 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ unter Zufügung von 10 cm Ammoniaklösung in 900 cm Wasser gelöst, durch sehr vorsichtiges Erhitzen entwickelt. Das Gas wurde dann sukzessiv durch drei Waschflaschen *B*, *C* und *D* durch eine gesättigte Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und starke Schwefelsäure im Volumverhältnis 3 : 1 geleitet, dann durch zwei Waschflaschen *E* und *F* mit starker Natronlauge, sodann durch zwei Waschflaschen *G* und *H* mit starker Schwefelsäure und endlich durch eine Kondensationsflasche *I*, wie wir diese nennen, welche in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft getaucht ist. — An diese Stelle gelangt, könnte der Stickstoff noch Spuren von Stickstoffoxyd, Sauerstoff und vielleicht auch noch Spuren Wasserstoff enthalten und darum wurde er durch ein mit Kupfer beschicktes Rohr aus Supremaxglas, das sich mit Jenaer Apparategläse verschmelzen läßt und in einem Fletscher-Ofen *K* mäßig erhitzt wurde, geleitet.

Das Experiment lehrte, daß das Kupfer an der Eintrittsstelle oxydiert wurde, und daß also, wenn Wasserstoff anwesend war, dieser durch die Spuren Stickstoffoxyd oder Sauerstoff überkompensiert wurde. Nachdem es den Ofen *K*

1) Nat. Wissensch. **17**, 182, 1929; Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B. **4**, 113, 1929.

2) Nat. Wissensch. **17**, 182, 1929; Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B. **4**, 142, 1929.

3) Proceedings Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **32**, 603, 951, 1118, 1929.

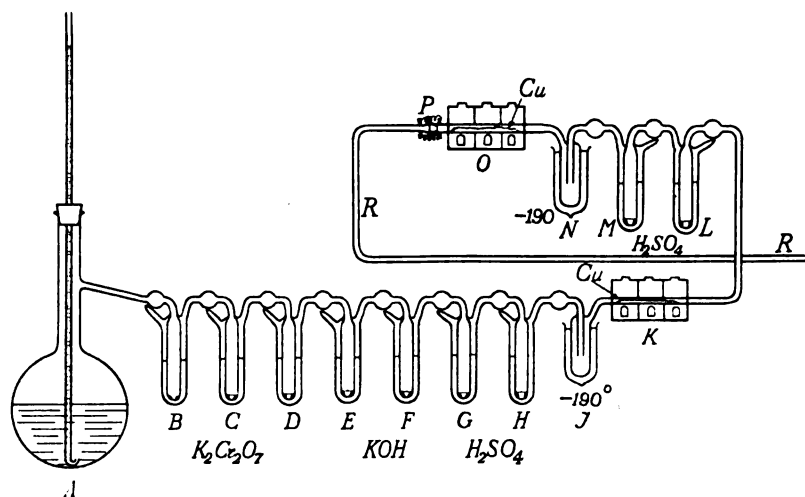


Fig. 1.

verlassen hatte, wurde das Gas zum zweiten Male derselben Reinigung unterworfen, indem es erst wieder durch zwei Waschflaschen *M* und *L* mit konzentrierter Schwefelsäure, dann durch eine Kondensationsflasche *N* in flüssiger Luft und schließlich wieder in den Ofen *O*, über erhitztes Kupfer geleitet wurde. Bei *P* befindet sich ein Schliff von Supremaxglas auf Jena-Normalglas, weil unser Druckapparat (Fig. 2) auch von Jena-Normalglas angefertigt war und wir Kautschukverbindungen umgehen wollten.

Das Rohr *R* ist an das Rohr *P* in Fig. 1 angeschmolzen. Während der Gasentwicklung war der Hahn *M* geschlossen und *N* geöffnet, wobei das Gas durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure entwich und dort mit einer Phosphorpipette auf Sauerstoff untersucht wurde.

Der Druckapparat Fig. 2 ist in wesentlichem dem Apparat ähnlich, welchen Smits 1903 für die Untersuchungen Terwens¹⁾ anfertigen ließ. Der Apparat läßt auf einfache Weise den Einfluß der fraktionierten Destillation studieren, d. h. er setzt uns in die Lage, 1. nach fraktionierter Destillation den Dampfdruckunterschied zwischen der abdestillierten Fraktion und dem Rest zu bestimmen, und 2. den absoluten Dampfdruck zu messen. Nehmen wir nämlich einen Augenblick an, daß z. B. flüssiger Stickstoff von *A* nach *B* destilliert wird, dann läßt sich durch Aufpressen von Quecksilber in den Schenkeln *C* und *C'* des Differentialmanometers die Dampfdruckdifferenz messen.

Herrscht in *F* Vakuum oder ist der Druck dort bekannt, so findet man aus der Höhendifferenz der Quecksilberoberfläche in einem der beiden Schenkel des Differentialmanometers und in dem Rohr *F* den absoluten Dampfdruck.

Vor der Füllung wurde der ganze äußerst gut gereinigte Apparat, nachdem das Gefäß *G* mit reinem, trockenem Quecksilber versehen war, bei geschlossenem Hahn mit Sicherheitsrohr *M*, durch *P* mittels einer Diffusionsquecksilberpumpe evakuiert, während der Hahn *O* geschlossen, aber die Hähne *H*, *I*, *J*, *L* geöffnet und *K* so gestellt war, daß die drei Röhren kommunizierten. Das Quecksilber, das jetzt in *E* und *G* gleich hoch stand, wurde einige Zeit zum Sieden erhitzt, wobei die Kugel *G'* als Luftkühler fungierte. Wenn die Luft auf diese Weise ausgetrieben war, wurde *N* geschlossen und *M* darauf vorsichtig geöffnet, wobei der ganze Apparat sich mit Stickstoffgas bis zu einem Druck ein wenig oberhalb 1 Atm. füllte, denn bei einem kleinen Überdruck entwich das Gas durch das in Quecksilber getauchte Sicherheitsrohr *M'*. Darauf wurde *M* wieder geschlossen, *N* und *P* geöffnet und der Apparat also wieder evakuiert, während das Gas wieder durch *N* entwich. Diese Manipulation wurde drei- oder viermal wiederholt und dann wurde zur definitiven Füllung geschritten. Dazu wurden erst um die Kondensationsgefäße *Q* und *V* Dewargefäße mit flüssiger Luft gebracht und der Dreiweghahn *K* so gedreht, daß das Rohr nach den Hähnen *I* und *J* abgesperrt war. Der Hahn *O* wurde darauf mit einer ein Manometer enthaltenden Druckregulierungseinrichtung verbunden, um in der Lage zu sein, den Gasdruck auf die Quecksilberoberfläche in *G* so zu regulieren, daß das Quecksilber links ungefähr auf der Höhe *E* blieb, so daß der Weg durch *F* nach den Gefäßen *A* und *B* frei war.

Nun stellte man um das Gefäß *A* ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff, schloß Hahn *H* und öffnete vorsichtig *M*, wobei mit einem kleinen Überdruck erreicht werden konnte, daß ein langsamer Stickstoffstrom in *A* kondensierte. Es

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **91**, 469, 1916.

leuchtet ein, daß das letzte Dewargefäß V mit flüssiger Luft dazu diente, dem übrigens äußerst reinen Stickstoff Spuren Hahnfettdampf zu entziehen. Nachdem Gefäß A ganz mit flüssigem Wasserstoff gefüllt war, wurde das Quecksilber bis zu D aufgepreßt und dort gehalten, während zur absoluten Druckmessung der Raum oberhalb der Quecksilbersäule in F hoch

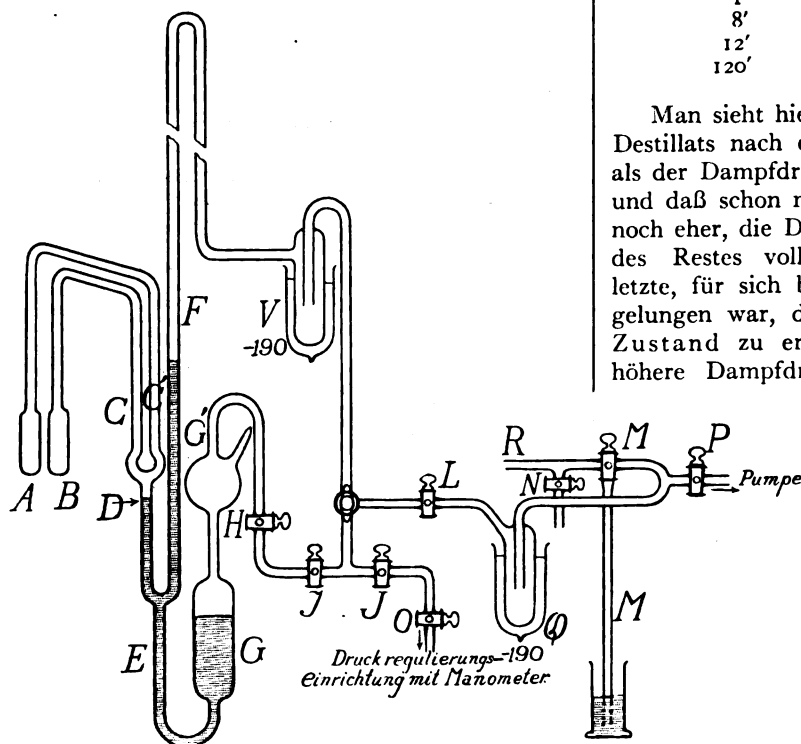


Fig. 2.

evakuiert oder mit der Atmosphäre von bekanntem Druck in Verbindung gebracht wurde.

3. Nach verschiedenen orientierenden Versuchen wurde erst mittels des Differentialmanometers der Dampfdruck des Destillats und des Restes nach der Destillation mit der Zeit verfolgt. Dazu wurde auch um B ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gebracht. Ließ man nun das Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff um A etwas sinken, so stieg die Temperatur in A ein wenig, die Quecksilberoberfläche in D sank einige Zentimeter und der Stickstoff destillierte schnell von A nach B . Als die Hälfte des Stickstoffs überdestilliert war und die Flüssigkeitsoberflächen N in A und B gleich hoch waren, dann wurde das Quecksilber rasch bis in die Schenkel C und C' des Differentialmanometers aufgepreßt, A und B zusammen in ein großes versilbertes Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gestellt und der Stand der Quecksilberoberfläche in C und C' wie auch in F in gewissen Zeitinter-

vallen an der Skala mit einer Lupe abgelesen. Alle Versuche verliefen in derselben Weise und das mittlere Resultat ist in nachstehender kleiner Tabelle wiedergegeben.

Zeitdauer nach Ende der Destillation	Dampfdruck-Destillat-Dampfdruck-Rest in cm Hg
1'	0,10
8'	0,05
12'	0,00
120'	0,00

Man sieht hieraus, daß der Dampfdruck des Destillats nach einer Minute 1 mm Hg höher als der Dampfdruck des Restes gefunden wurde und daß schon nach 12 Minuten, oder vielleicht noch eher, die Dampfdrücke des Destillates und des Restes vollkommen gleich waren. Das letzte, für sich betrachtet, beweist, daß es uns gelungen war, den Stickstoff in sehr reinem Zustand zu erhalten. Der anfänglich etwas höhere Dampfdruck des Destillats kann nun

eine besondere Bedeutung haben und würde darauf hinweisen können, daß es hier gelungen ist, bei der Destillation ein Destillat zu erhalten, das etwas reicher an der flüchtigeren Pseudokomponente war als der Rest. Die Tatsache, daß diese Differenz klein ist, würde uns vermuten lassen, daß die Einstellung des inneren Gleichgewichts ziemlich rasch vor sich geht, was mit dem raschen Verschwinden dieser Differenz stimmt. Es

ist dabei natürlich auch noch möglich, daß die Pseudokomponenten in der Flüssigkeit sehr wenig verschieden sind.

Nun ist es sehr schwierig, über solche kleine Druckunterschiede Sicherheit zu erlangen. Es ist wahr, daß die Temperatur des Restes eben vor dem Ende der Destillation höher war, als die des Destillats; der Dampfdruck des Restes war nämlich bei der Destillation etwa 5 cm Hg höher als der des Destillats, und dabei destillierten wir absichtlich so viel, daß die Flüssigkeitsoberflächen in den vollkommen ähnlichen Gefäßen A und B gleich hoch waren, damit der Temperaturverlauf in der siedenden Stickstoffkolonne, welche sich in dem Dewargefäß befand, keine Fehler verursachen sollte¹⁾. Wir meinten, daß dieses sehr

1) Später haben wir bemerkt, daß diese Vorsichtsmaßregel nicht nötig gewesen war, denn ein Einfluß kleiner Höhendifferenzen des flüssigen Stickstoffs in A und B war nicht zu beobachten.

erwünscht war, weil $\frac{dp}{dT}$ der Dampfdruckkurve in diesem Temperaturgebiet ungefähr 40 cm Hg und die Druckänderung per $0,001^\circ$ also ungefähr 0,004 cm Hg beträgt. Wir haben die Versuche auch noch in der Weise geändert, daß nicht von *A* nach *B*, sondern von *B* nach *A* destilliert wurde, doch immer war das Resultat dasselbe, immer zeigte das Destillat anfangs einen zu hohen Dampfdruck.

Es wurde bei diesen Versuchen die Temperatur des Stickstoffbades mittels eines Widerstandsthermometers kontrolliert. Aus den hier erwähnten Versuchen bekommt man den Eindruck, daß, wenn wirklich die Komplexität des Stickstoffs die beobachteten vorübergehenden Dampfdruckdifferenzen verursacht, die Einstellung des inneren Gleichgewichts mit ziemlich großer Geschwindigkeit stattfindet. Es schien daher lohnend, den Versuch in der Weise abzuändern, daß noch rascher der Effekt einer Destillation be-

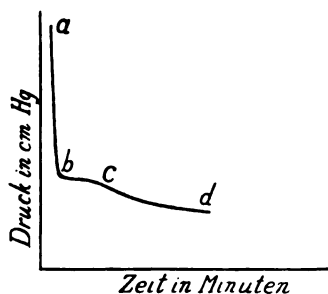


Fig. 3.

obachtet werden konnte. Als der gesamte Stickstoff sich in *A* befand, wurde das Dewargefäß um *A* wieder gesenkt, während *B* tief in einem anderen Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff stand und mit einer Druckdifferenz von ± 15 cm Hg möglichst schnell eine kleine Menge nach *B* destilliert, darauf wurde auch *A* wieder tief in das Dewargefäß gesenkt, wobei das Quecksilber wieder in den beiden Schenkeln des Differentialmanometers hinaufstieg, und nun wurde nicht die Dampfdruckdifferenz zwischen dem Destillate und dem Reste, sondern der absolute Druck des Destillats nach sehr kurzen Zeitintervallen gemessen.

Ehe wir das Resultat dieser Versuche mitteilen, wollen wir einen Augenblick überlegen, was erwartet werden kann, wenn tatsächlich bei sehr raschem Arbeiten ein Destillat von vorübergehend etwas geänderter Zusammensetzung erhalten wird. Die Destillation fand unter einem Überdruck von ca. 15 cm Hg statt. Nach dem Hochheben des Dewargefäßes um *A* hat eine schnelle Kondensation in *A* und *B* statt und der Dampfdruck sank mit großer Geschwindigkeit. Wenn nun der Stickstoff in *B* anfänglich

etwas mehr von der flüchtigeren Komponente als in normalem Zustande enthält und wenn diese Verschiedenheit durch rasche innere Umsetzungen bald wieder verschwindet, so wird der Dampfdruck erst rasch sinken bis zu einem Wert, welcher etwas oberhalb des normalen Dampfdruckes liegt, und danach mit immer abnehmender Geschwindigkeit bis zu dem normalen Wert sinken, wie es in Fig. 3 angegeben ist.

Das Resultat eines der gut gelungenen Versuche ist in folgender Tabelle wiedergegeben.

Temp. $77,9^\circ$ abs.

Zeitdauer nach Ende der Destillation	Dampfdruck-Destillat in cm Hg
5''	92,75
10''	81,05
30''	80,60
47''	80,57
1'05''	80,58
1'20''	80,55
1'35''	80,54
1'48''	80,50
2'20''	80,46
2'50''	80,45
3'5''	80,45

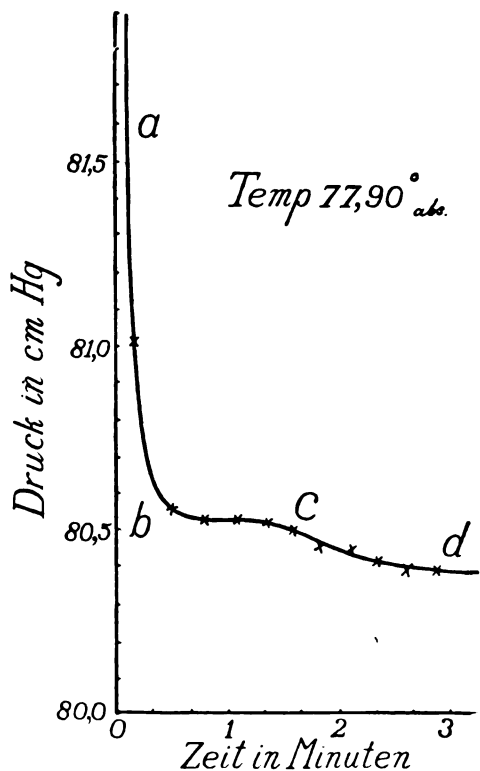


Fig. 4.

Tragen wir dieses Resultat in eine graphische Darstellung ein, so bekommen wir die folgende Kurve, Fig. 4. Diese Kurve stimmt in der Tat

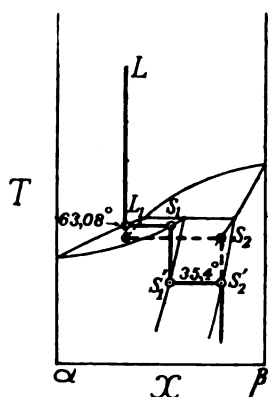


Fig. 5.

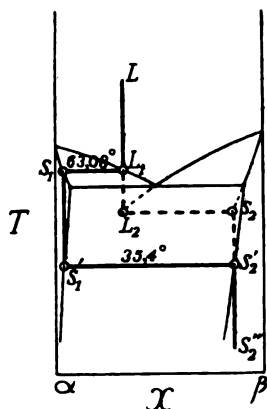


Fig. 6.

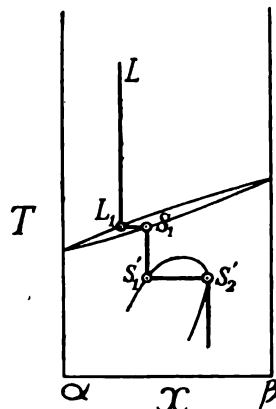


Fig. 7.

in groben Zügen mit der Kurve in Fig. 3 überein. Sie enthält einen 0,12 cm Hg oberhalb des Endwertes gelegenen Teil, wo der Druck praktisch 20 Sekunden konstant bleibt. Es kam auch vor, daß der Dampfdruck in obengenanntem Teil selbst ein paar Zehntel-Millimeter Hg anzusteigen schien und dann erst wieder abnahm, doch in den meist gelungenen Experimenten war das nicht der Fall.

Nun könnte man meinen, daß es auch nicht gut einzusehen ist, daß die Strecke bc horizontal sein kann, denn eine innere Umsetzung in der Richtung des inneren Gleichgewichts wird hier doch mit einer Abnahme des Dampfdruckes verbunden sein.

Nun ist hierbei folgendes zu bemerken. Wenn $N_{2\alpha}$ die flüchtigere Pseudokomponente und $N_{2\beta}$ die weniger flüchtige Pseudokomponente des Stickstoffs ist, so wird bei der inneren Gleichgewichtseinstellung die Umsetzung



im Destillat und in dem koexistierenden Dampf stattfinden und weil dabei der Dampfdruck abnimmt, wird eine sehr kleine Kondensation des Dampfes stattfinden müssen. Für den Fall, daß bei der Umsetzung (1) Wärme frei wird, würde das Horizontalsein von bc und selbst das Auftreten eines sehr schwachen Minimums und Maximums in dem Teil bc erklärlich sein. Der geringen Kondensationswärme brauchen wir hier höchstwahrscheinlich keine Rechnung zu tragen.

Während also eine Abdestillation der Hälfte ein Destillat lieferte, das bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs die ersten Minuten einen Dampfdruck $\pm 0,10$ cm Hg höher als derjenige des Restes zeigte, gab die sehr rasche Abdestillation einer sehr kleinen Quantität ein Destillat mit vorübergehend einem $\pm 0,12$ cm Hg zu hohen Dampfdruck.

Diese erhaltenen Resultate stimmen nicht

schlecht und würden darauf hinweisen, daß die Pseudokomponenten des Stickstoffs, welche sehr wenig in Flüchtigkeit voneinander verschieden sein müssen, sich rasch in inneres Gleichgewicht setzen, aber doch nicht so schnell, daß die Komplexität des Stickstoffs durch fraktionierte Destillation unnachweisbar ist.

Die gefundenen Druckdifferenzen, worauf dieser Schluß sich stützt, sind aber sehr klein. Sie entsprechen einer Temperaturdifferenz von $\pm 0,025^\circ$ und obwohl solche Temperaturdifferenzen in unseren Stickstoffgefäßen, während sie in das Stickstoffbad getaucht waren, nach unseren Messungen mit dem Widerstandsthermometer innerhalb einiger Minuten nicht konstatiert worden sind, wollen wir doch hier mit Nachdruck betonen, daß wir die erhaltenen Resultate noch nicht als einen Beweis, sondern nur als einen Hinweis hinsichtlich der Komplexität des Stickstoffs betrachten¹⁾.

Die Experimente werden fortgesetzt und dabei wird untersucht werden, welchen Einfluß intensive Trocknung hier ausübt. Es sei hier kurz noch bemerkt, daß die Pseudofigur des Stickstoffs, in Abweichung von der des Wasserstoffs, ein Entmischungsgebiet in dem festen Zustande erhalten wird, weil der Stickstoff einen Umwandlungspunkt zeigt²⁾. Drei mögliche Typen sind hier in den (T, S) Fig. 5, 6 und 7 gezeichnet.

Die stark ausgezogenen Linien geben wieder die Lage des unären Systems in dem Pseudosystem an. Von diesen Typen ist Fig. 5 wohl der wahrscheinlichste Typus.

Schließlich sei hier noch darauf hingewiesen, daß es stark verwirrend wirkt, von den zwei

1) Die Versuche werden jetzt wiederholt — bei Anwendung eines Bades von flüssigem Stickstoff, welches eine große Menge Kupferpulver enthält. Temperaturschwankungen sind dann nicht mehr wahrzunehmen.

2) Eucken, Verh. phys. Ges. 18, 4, 1915; Keesom u. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 149 A; Clusius, Zeitschr. f. ph. Chem. B 3, 41, 1929.

„Modifikationen“ des Wasserstoffs usw. zu sprechen, wenn man die zwei „Molekülararten“ meint. In der physikalischen Chemie bezieht sich das Wort „Modifikation“ immer auf die verschiedenen gleichartigen Aggregatzustände desselben Stoffes. Gleichartige Aggregatzustände hatte man bis vor kurzem nur bei dem festen Zustand gefunden. Helium gab uns das erste Beispiel eines Stoffes mit zwei flüssigen Aggregatzuständen oder zwei flüssigen „Modifikationen“.

Eine „Modifikation“ ist also immer eine „Phase“ und nicht eine Molekülarart oder „Pseudokomponente“.

Im Stickstoff haben wir ein System mit vermutlich zwei „Molekülararten“ oder „Pseudokomponenten“ und dabei hat der Stickstoff zwei feste „Modifikationen“.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Jan. 1930.

(Eingegangen 11. Februar 1930.)

Fortschreitende Helligkeitsänderungen der Sterne.

Von E. Zinner.

Kurze Inhaltsangabe.

1. Auf Grund der Beobachtungen der letzten zwei Jahrtausende ergibt sich für die Überriesen eine durchschnittliche große Helligkeitszunahme und für die Zwerge eine große Helligkeitsabnahme, während die Riesen keine ausgeprägte Helligkeitsänderung zeigen.

2. Diese großen Zunahmen und Abnahmen lassen sich weder durch Eigentümlichkeiten des Auges oder der Beobachtungsweise des Ptolemäus, noch durch das Umrechnungsverfahren erklären; vielmehr werden sie bestätigt durch ähnliches Verhalten veränderlicher Sterne und durch sehr große Zunahmen oder Abnahmen anderer Sterne.

3. Die sehr großen Zunahmen oder Abnahmen einiger Sterne bilden anscheinend den Übergang von dem Lichtwechsel der veränderlichen Sterne zu der großen Zunahme der Überriesen und der großen Abnahme der Zwerge, die wiederum die Verbindung zur Mehrzahl der Sterne mit nicht ausgeprägter Helligkeitsänderung darstellen.

Die Feststellung, daß sich die Mehrzahl der Sterne ihrer absoluten Größe nach in Riesen- und Zwergsterne einteilen lasse, wurde verschiedentlich mit einer Entwicklung der Sterne vom

roten Riesen zum gelben oder weißen Riesen und daraufhin durch Abkühlung zum roten Zwerg in Verbindung gebracht. Allerdings ist eine solche Entwicklung nicht nachgewiesen worden; vielmehr handelt es sich hier nur um die Anwendung des Entwicklungsgedankens auf die Sterne — zur Erklärung ihrer Spektren und absoluten Größen. Wenn man also einen Zusammenhang zwischen den Sternen verschiedener Spektren und absoluter Helligkeit im Sinne einer Entwicklung auffinden will, so kann dies nur durch die Feststellung dauernder Zunahme oder Abnahme der Helligkeit geschehen. Zu einem solchen Nachweise genügen die Beobachtungen der letzten Jahrzehnte und selbst des letzten Jahrhunderts nicht, da sie dafür nicht genau genug sind. Nur Beobachtungen, die sich über 1000 Jahre oder mehr erstrecken, dürften geeignet sein. Solche Beobachtungen liegen uns in den Größenangaben des Ptolemäus vom Jahre 137 und in der Berichtigung dieser Größenangaben durch den Perser Al-Sufi vom Jahre 964 vor. Für die spätere Zeit, bis zum 18. Jahrhundert, entstanden verschiedene ähnliche Arbeiten, bis mit den Beobachtungen des Wilhelm Herschel am Ende des 18. Jahrhunderts ganz neuartige und von den früheren Größenschätzungen abweichende Größenbestimmungen auftreten und uns dadurch die Möglichkeit gewähren, für die darauffolgende Zeit die Helligkeit der Sterne genauer und ohne Beeinflussung durch die früheren Beobachtungen zu bestimmen. Es liegen also für beinahe zwei Jahrtausende Beobachtungen vor, die zur Entscheidung der Frage, ob sich dauernde Helligkeitszunahmen oder Abnahmen für verschiedene Sterne nachweisen lassen, verwendet werden können. Der Umstand, daß diese Beobachtungen nicht gleichartig und gleichwertig sind, spielt bei ihrer Vergleichung miteinander keine so große Rolle wie die Tatsache, daß alle diese Größenbestimmungen sich nicht auf eine irdische unveränderliche und jederzeit nachzuprüfende Lichtquelle beziehen, sondern daß es sich bei den älteren Größenangaben um eine gedächtnismäßige Größeneinteilung handelt, deren einzelne Größenklassen durch die mittlere Helligkeit der darunter vereinigten Sterne bestimmt sind. Bei einer solchen Bestimmung spielen natürlich die Eigentümlichkeiten des Auges eine große Rolle, was übrigens auch bei den neueren, viel genaueren und meistens mit Hilfe von Photometern angestellten Helligkeitsmessungen der Fall ist. Eine Untersuchung aller dieser Beobachtungen auf dauernde Helligkeitsänderungen muß daher neben der Erfassung aller in Betracht kommenden Beobachtungen, die überdies auf alle höheren Kulturen und auf die letzten drei Jahrtausende erstreckt wurde, ihre geeignete Umrechnung au

ein einheitliches Größensystem zur Voraussetzung haben. Die Umrechnung erfolgte auf ein für 1894 geltendes Größensystem der Gesamtmittel, das die neuesten neueren Helligkeitsmessungen, die zu Cambridge und Potsdam umfaßt, wobei den Eigentümlichkeiten der Beobachter und benützten Fernrohre weitgehend Rechnung getragen wurde. Unter Anwendung dieses Umrechnungsverfahrens, das besonders den Einfluß von Farbe und Helligkeit der Sterne auf die Beobachtungen zu berücksichtigen gestattet, wurden auch die anderen früheren Beobachtungsreihen auf die Gesamtmittel umgerechnet, und zwar mit dem Erfolge, daß diese umgerechneten Größen sich als genauer erwiesen, als es bei den früheren Umrechnungen von E. C. Pickering und Doberck der Fall war.

Eine Vergleichung der umgerechneten Größenangaben der Ptolemäus und Sufi mit den Gesamtmitteln ergab bei den farbigen Sternen, unter Zugrundelegung der Einteilung in Riesen und Zwerge, eine mittlere Helligkeitszunahme für die Riesen und Abnahme für die Zwerge (Zinner II). Dabei wurde als Grenze für Riesen und Zwerge die Größe 3,0 angenommen. Eine Ausdehnung dieser Untersuchung auf die weißen Sterne vom *A*- und *B*-Spektrum ließ unter entsprechender Höhersetzung der Grenze, da dort absolut sehr schwache Sterne fehlen, ein ähnliches Verhalten erkennen, wobei für die *B*-Sterne die helleren eine größere Zunahme als die schwächeren zeigten. Bei dieser Untersuchung waren 731 Sterne des Ptolemäus und 776 Sterne des Sufi verwendet worden, wobei allerdings für mehr als 100 Sterne die Ableitung der absoluten Größe und damit die Einteilung in Riesen und Zwerge nicht möglich war. Es ist nun erwünscht, die Untersuchung auf noch mehr Sterne auszuweiten. Ptolemäus teilt in seinem Sternverzeichnis die Größen von 1006 Sternen mit. Von diesen ließen sich bei der Umrechnung und Untersuchung nicht verwenden 13 Veränderliche, 14 Doppelsterne oder Sterne in der Nähe eines helleren Sternes, 75 Sterne in sehr südlichen Sternbildern, wo die Ortsangaben des Ptolemäus zu ungenau sind, ferner 26 Sterne wegen zweifelhafter Identifizierung oder wegen zu südlicher Lage. Somit bleiben 878 Sterne übrig, von denen sich für 739 Sterne die absolute Größe auf Grund der trigonometrischen spektroskopischen Parallelachse ableiten ließ. Die zur früheren Ableitung hinzukommenden 157 Sterne betreffen hauptsächlich solche, die wegen der Beschränkung meines Helligkeitsverzeichnisses auf die Sterne heller als 5,5^m50 außer acht gelassen worden waren. Ihre Hinzunahme ergänzt und erweitert die Umrechnungsübersicht für die Sterne des Ptolemäus, wie aus der folgenden Tab. I hervorgeht.

Diese Tab. I gibt, entsprechend den Tab. 11 und 15 meines Helligkeitsverzeichnisses (Zinner I), für die Größenklassen der Ptolemäus und Sufi, den Mittelwert *B* und die Zahl der Sterne für die drei Farbenklassen I (*O*-, *B*- und *A*-Sterne), II (*F*- und *G*-Sterne) und III (*K*-, *M*- und *N*-Sterne); der Mittelwert gilt für die milchstraßenfernen Sterne.

Tabelle I.

Die Mittelwerte für die Größenklassen der Ptolemäus und Sufi.

	I		II		III	
	Zahl	<i>B</i>	Zahl	<i>B</i>	Zahl	<i>B</i>
Ptol.						
5 ^m	79	5,21	44	5,15	44	5,03
6	23	5,44	12	5,43	11	5,49
Sufi						
6	45	5,40	22	5,33	26	5,25
6 ^{1/3}	1	6,3	3	5,6	1	5,6

Mit Hilfe von Kurven wurden die Umrechnungswerte für die milchstraßenfernen und milchstraßen nahen Sterne, entsprechend den Tab. 13 und 16 meines Verzeichnisses, abgeleitet. Wie die Tab. II zeigt, haben sich für Ptolemäus die Werte von 4^{1/3} an in dem Sinne geändert, daß nunmehr die Kurven für Ptolemäus weniger von den Kurven moderner Beobachter abweichen.

Tabelle II.

Umrechnungswerte für die Größenklassen der Ptolemäus und Sufi.

	I		II		III	
	Fern	Nah	Fern	Nah	Fern	Nah
Ptol.						
4 ^{1/3}	4,9	4,8	4,8	4,7	4,6	4,5
4 ^{2/3}	5,1	5,0	5,0	4,9	4,8	4,7
5	5,2	5,1	5,1	5,0	5,0	4,9
6	5,5	5,4	5,4	5,3	5,4	5,3
Sufi						
5 ^{1/3}	5,2	5,2	5,0	5,0	5,0	5,0
5 ^{2/3}	5,3	5,3	5,1	5,1	5,1	5,1
6	5,4	5,4	5,3	5,3	5,2	5,2

Mit Hilfe der Tab. II und unter Berücksichtigung der Lichtauslöschung bei sehr südlichen Sternen wurde die jährliche Änderung für die ausgelassenen Sterne abgeleitet, wobei zugleich bei den früheren berücksichtigten Sternen der Änderung der Umrechnungsgrößen für die schwächsten ptolemäischen Sterne Rechnung getragen wurde. Ihre Zusammenfassung mit den früher abgeleiteten Änderungen in die drei

Klassen I, II und III ergibt die Mittelwerte der Tab. III, wobei die früher (Zinner II) gefundenen Mittel in Klammern darunter gesetzt sind.

Tabelle III.

	I	II	III	Zahl
Ptol.	-0, ^m 00001	-0, ^m 00003	-0, ^m 00000	878
	(-0, 00002)	(-0, 00006)	(-0, 00003)	(731)
Sufi	-0, 00003	-0, 00003	+0, 00001	975
	(-0, 00005)	(-0, 00007)	(-0, 00002)	(776)
Ptol.	-0, 02	-0, 05	-0, 00	
Sufi	-0, 03	-0, 03	+0, 01	

In allen Fällen haben sich die Mittel gegen früher sehr verringert. Werden die endgültigen Werte mit 1757 bzw. 930 multipliziert, so ergeben sich die Zahlen unter dem Strich, welche die mittlere Verbesserung der Umrechnungsgrößen für die Sterne des Ptolemäus und Sufi darstellen; sie sind im Verhältnis zu den auf $\frac{1}{10}$ gegebenen Umrechnungsgrößen sehr klein und dürften die Grenze des Erreichbaren darstellen, da die nur auf ganze und drittel Größenklassen lautenden alten Größeneinteilungen im Vergleich zu unserer auf $\frac{1}{100}$ Größenklasse gehenden Einteilung zu roh sind.

Zur Untersuchung der Sterne mit größerer und kleinerer absoluter Helligkeit wurde wie früher die Grenze für die *B*-Sterne bei $-1,^m0$, für die *A*-Sterne bei $2,^m0$ und für die anderen Sterne bei $3,^m0$ gelegt. Damit ergeben sich die Mittelwerte der Tab. IV mit dem mittleren Fehler und Anzahl der Sterne. Die wenigen *O*-Sterne werden zu den *B*-Sternen gerechnet.

Der Vergleich dieser Tabelle mit der entsprechenden Tab. 2 (Zinner II) lehrt, daß die Hinzunahme schwächerer Sterne die Zahlen für Ptolemäus und Sufi in dem Sinne geändert hat,

daß die früher festgestellte Helligkeitszunahme der absolut helleren und die Helligkeitsabnahme der absolut schwächeren Sterne noch auffälliger geworden ist. Neu hinzugekommen ist die Gruppe der *M*-Sterne.

Die Tab. IV läßt deutlich erkennen, daß die Spektralgruppen, von *B* bis *M*, eine Verschiebung der jährlichen Änderung von positiven zu negativen Worten zeigen, mit Vorwiegen der größeren negativen Werte, entsprechend der Zunahme, für die weißen Sterne und mit Vorwiegen der größeren positiven Werte, entsprechend der Helligkeitsabnahme, für die roten Sterne. Wird bei der *B*-Gruppe die Grenze nach 0,0 verlegt, so wird das Mittel für die absolut helleren Sterne größer negativ und das Mittel für die absolut schwächeren Sterne positiv, entsprechend dem Verhalten der anderen Spektralgruppen. Die Werte für Sufi sind durchschnittlich doppelt so groß wie bei Ptolemäus. Dies rührt daher, daß Sufi wohl auffällige Abweichungen der ptolemäischen Größenangaben von den für seine Zeit geltenden Größen berichtet, aber doch das Größensystem des Ptolemäus beibehalten hat, zumal seine Größeneinteilung für eine Änderung zu roh war. Somit erscheinen die aus seinen Größenangaben abgeleiteten Mittelwerte um das Verhältnis der Zeiträume 1757 zu 930 vergrößert gegenüber den Werten des Ptolemäus.

Die sehr hellen Riesensterne werden gelegentlich als Überriesen abgesondert, zumal sie sich häufig anders als die Riesen derselben Spektralgruppe verhalten. Wie steht es mit ihrer Helligkeitsänderung? Zu diesem Zweck wurden in allen Gruppen die Sterne heller als $0,^m0$ getrennt behandelt und zur Durchführung größerer Gleichmäßigkeit bei den *A*-Sternen die Grenze zu den Zwergen hin auf $3,^m0$ verlegt. Damit ergibt sich nunmehr die Tab. V, die an Stelle der Tab. IV tritt.

Tabelle IV.

Die mittlere jährliche Helligkeitsänderung der absolut helleren und schwächeren Sterne.
Einheit $0,^m00001$.

Spektr. Absolut	<i>O + B</i>		<i>A</i>		<i>F</i>	
	Heller	Schwächer	Heller	Schwächer	Heller	Schwächer
Ptol.	- 8 ± 4 60	- 2 ± 3 67	- 2 ± 2 154	+ 1 ± 5 27	- 5 ± 3 72	+ 2 ± 5 31
Sufi	- 19 ± 5 64	- 7 ± 5 74	- 4 ± 3 170	+ 3 ± 7 32	- 6 ± 4 78	+ 9 ± 7 35

Spektr. Absolut	<i>G</i>		<i>K</i>		<i>M</i>	
	Heller	Schwächer	Heller	Schwächer	Heller	Schwächer
Ptol.	- 7 ± 4 53	+ 7 ± 6 23	- 3 ± 2 207	+ 11 ± 9 9	+ 2 ± 5 35	+ 50 ± 27 1
Sufi	- 15 ± 5 63	+ 1 ± 9 22	- 4 ± 3 223	+ 22 ± 14 9	+ 4 ± 7 39	+ 120 ± 41 1

Tabelle V.
Die mittlere jährliche Helligkeitsänderung der Überriesen, Riesen und Zwerge.
Grenzen bei 0,mo und + 3,mo absolut.

Spektr.	Überriesen	Zahl	Riesen	Zahl	Zwerge	Zahl
Ptolemäus						
<i>B</i>	− 0,mo0008	99	+ 0,mo0007	28	—	0
<i>A</i>	− 0, 00014	10	+ 0, 00000	170	+ 0,mo00024	1
<i>F</i>	− 0, 00025	13	+ 0, 00000	59	+ 0, 00002	31
<i>G</i>	− 0, 00014	24	+ 0, 00000	29	+ 0, 00007	23
<i>K</i>	− 0, 00007	29	− 0, 00002	178	+ 0, 00011	9
<i>M</i>	− 0, 00012	12	+ 0, 00010	23	+ 0, 00050	1
Sufi						
<i>B</i>	− 0, 00012	108	− 0, 00002	30	—	0
<i>A</i>	− 0, 00009	12	− 0, 00003	202	+ 0, 00035	1
<i>F</i>	− 0, 00031	14	+ 0, 00004	64	+ 0, 00012	35
<i>G</i>	− 0, 00031	25	+ 0, 00002	38	+ 0, 00004	22
<i>K</i>	− 0, 00009	31	− 0, 00004	192	+ 0, 00021	9
<i>M</i>	− 0, 00008	13	+ 0, 00010	26	+ 0, 00119	1

Die Tabelle läßt deutlich erkennen, daß für alle Spektralgruppen die Überriesen heller als 0,mo eine beträchtliche Helligkeitszunahme und die Zwerge, schwächer als 3,mo, eine beträchtliche Helligkeitsabnahme zeigen, während die Riesen — mit Ausnahme der *M*-Sterne — keine ausgesprochene Helligkeitsänderung aufzuweisen scheinen. Beachtenswert ist die in den Zahlen des Sufi sich zeigende Bestätigung. Die für die *A*- und *M*-Zwerge abgeleitete sehr große Abnahme beruht nur auf je einem Stern und ist deshalb unsicher, bestätigt aber die von den Zwergen der anderen Gruppen angedeutete starke Abnahme. Eine weitere Bestätigung ergeben die bei der Umrechnung nicht verwendeten veränderlichen Sterne. Wird ihre aus der ptolemäischen Größenangabe abgeleitete Größe mit der für 1894 abgeleiteten Größe verglichen, so ergibt sich für den *F*-Riesen ϵ Aur, für den die jetzige größte Helligkeit angesetzt wurde, für den *G*-Überriesen δ Cep, für die *M*-Überriesen ρ Per, α Ori, α Her und μ Cep Zunahmen zwischen 0,mo00009 und 0,mo00038, also eine unabhängige Bestätigung der für die betreffenden Gruppen der Überriesen gefundenen großen Helligkeitszunahmen. Nur der Überriese ζ Gem fällt mit einer Abnahme von 0,mo00040 für Ptolemäus und von 0,mo00010 für Sufi heraus, was vielleicht im Einklang mit seiner von den δ Cep-Sternen abweichenden Lichtkurve steht.

Für fast alle *F*- bis *M*-Sterne sind die Parallaxen bekannt, so daß sich die Mittelwerte der Tab. V nicht mehr viel ändern werden. Bei den *A*-Sternen wurde ein Viertel und bei den *B*-Sternen ein Drittel der Sterne wegen fehlender Parallaxe nicht verwendet, weshalb sich für diese Spektralgruppen die Mittelwerte noch ändern können.

Die Einteilung der Sterne in die drei Farbenklassen geschah auf Grund ihres Spektrums, da nur für einen Teil der Sterne die Farbe durch Schätzung ihrer Farbenstufe bekannt war. Dabei wurden in jeder Farbenklasse Sterne von annähernd gleicher Farbe vereinigt. Da gemäß dem Spektrum die weißen Riesen etwas weißer als die weißen Zwerge und die roten Riesen etwas röter als die roten Zwerge sind, so bleibt noch zu untersuchen, ob die Farbenschätzungen diese Feststellung bestätigen und ob die verschiedene Farbe der Riesen und Zwerge die Bestimmung ihrer Helligkeit beeinflußt haben kann. Zu diesem Zweck wurden den Farbenverzeichnissen von Fr. Krüger und Osthoff (Pubbl. Specola Vaticana Ser. II, Vol. III) die Farbe der Sterne entnommen. Diese Farbenverzeichnisse bevorzugen den nördlichen Himmel und erstrecken sich bis -20° , so daß sie den größten Teil der Verzeichnisse der Ptolemäus und Sufi enthalten. Die folgende Tab. VI gibt die den Farbengruppen entsprechenden Farbenmittel, wobei die Farbe des weißesten Sternes mit 0 $^{\circ}$ und des rötesten mit 10 $^{\circ}$ bezeichnet ist, mit ihrem mittleren Fehler und mit der zum Mittel gehörigen Zahl der Sterne, sowohl für Krüger als auch für Osthoff. Nicht berücksichtigt wurden veränderliche Sterne und 2 *B*-Sterne, 1 *A*-Stern und 1 *F*-Stern, deren mit „p“ bezeichnete Spektren offenbar eine wesentlich andere Farbe des Sternes bedingen.

Die helleren *B*-Sterne, deren untere Grenze bei 0,mo liegt, sind ein wenig und die helleren *A*-Sterne, deren untere Grenze bei 2,mo liegt, erheblich weißer als die entsprechenden schwächeren Sterne. Bei den *K*-Sternen sind die helleren Sterne, die Riesen, röter als die Zwerge; ähnlich steht es mit den *G*-Sternen. Die *F*-Sterne ver-

Tabelle VI.
Die mittlere Farbe der Sterne der Spektralgruppen.

	<i>B</i>		<i>A</i>		<i>F</i>		<i>G</i>		<i>K</i>		<i>M</i>	
Krüger												
Riesen	2,42 ± 0,04	114	2,69 ± 0,05	123	3,91 ± 0,07	60	5,22 ± 0,07	77	5,85 ± 0,03	350	7,04 ± 0,06	90
Zwerge	2,43 ± 0,08	34	3,06 ± 0,09	27	4,28 ± 0,09	38	4,66 ± 0,10	29	5,52 ± 0,04	67	5	1
Osthoﬀ												
Riesen	2,39 ± 0,05	139	2,65 ± 0,04	237	3,94 ± 0,07	93	5,33 ± 0,08	79	6,10 ± 0,04	332	7,00 ± 0,08	72
Zwerge	2,79 ± 0,10	40	3,26 ± 0,07	45	4,06 ± 0,08	47	4,67 ± 0,10	37	5,50 ± 0,12	77	6	1

halten sich eher wie die *A*-Sterne. Da bei den *F*- und *G*-Sternen der Übergang vom weißeren Aussehen der Riesen zum röteren erfolgt, so wurden auch die Unterabteilungen der Spektralgruppen untersucht, wie aus der Tab. VII folgt.

Tabelle VII.
Die Farbe der gelben Sterne.

	<i>F</i> ₀ , <i>F</i> ₂		<i>F</i> ₅ , <i>F</i> ₈		<i>G</i> ₀		<i>G</i> ₅	
Krüger								
Riesen	3,75	34	4,13	25	5,04	27	5,35	53
Zwerge	4,10	3	4,29	36	4,42	18	5,15	11
Osthoﬀ								
Riesen	3,72	64	4,30	36	5,16	25	5,41	54
Zwerge	3,63	3	4,08	43	4,46	26	5,18	11

Für Krüger erfolgt der Übergang vom Weißerschätzen der Riesen zum Röterschätzen beim Spektrum *G*₀, dagegen für Osthoﬀ schon früher. Krügers Mittel passen sich dem Gang von *B* zu *M* besser an, als Osthoﬀs Mittel, was im Einklang steht mit dem etwas größeren mittleren Fehler, wie er sich aus diesen Zusammenstellungen für eine Farbenschatzung Osthoﬀs ergibt, und zwar zu 0,071 für die absolut helleren und zu 0,057 für die schwächeren Sterne, gegenüber 0,057 und 0,052 für Krügers Schätzungen. Daher wurden im folgenden die Farbenschatzungen Krügers bevorzugt. Der größte Unterschied zwischen den absolut helleren und schwächeren Sternen beträgt offenbar 0,06. Der diesen Farbenunterschied entsprechende Farbeinfluß auf die Helligkeitsbestimmungen läßt sich leicht berechnen. Zwischen der I. und III. Farbkategorie besteht der mittlere Unterschied in Farbenschatzung von 3,050 und in Helligkeitsverlust durch Farbeinfluß von 0,0028, infolgedessen entspricht für die als nichtfarbig gesehenen ptolemäischen Sterne $1^c = 0,008$. Damit ergibt sich bei den ptolemäischen Größenangaben für den größten Unterschied von 0,06 nur ein Farbeinfluß von 0,00003, der den z. B. für die *G*-Sterne festgestellten Unterschied der jährlichen Änderungen in Höhe von 0,00014 (Tab. IV) nur zum kleinsten Teil erklären kann. Zur Berücksichtigung der geschätzten Farbe der Überriesen,

Riesen und Zwerge der einzelnen Spektralgruppen dient die Tab. VIII.

Tabelle VIII.
Die Farbe der Überriesen, Riesen und Zwerge.

	Überriesen	Zahl	Riesen	Zahl	Zwerge	Zahl
Krüger						
<i>B</i>	2,42	114	2,43	34	—	0
<i>A</i>	2,53	8	2,77	142	—	0
<i>F</i>	4,16	5	3,88	55	4,28	38
<i>G</i>	5,24	34	5,21	43	4,66	29
<i>K</i>	5,97	57	5,83	294	5,52	6
<i>M</i>	7,10	41	6,98	49	7,5	1
Osthoﬀ						
<i>B</i>	2,39	139	2,49	40	—	0
<i>A</i>	2,75	10	2,74	271	2,8	1
<i>F</i>	4,01	10	3,93	83	4,08	47
<i>G</i>	5,32	32	5,34	47	4,67	37
<i>K</i>	6,20	56	6,08	277	5,50	7
<i>M</i>	6,94	33	7,05	39	7,6	1

Die Mittel von Krüger und Osthoﬀ zeigen im allgemeinen den gleichen Gang für dieselbe Spektralgruppe und bestätigen dadurch das merkwürdige Verhalten der *F*-Sterne, deren Riesen weißer als die beinahe gleichfarbigen Überriesen und Zwerge sind. Bei den *G*- und *K*-Sternen wurden die Überriesen am rötsten und die Zwerge am weißesten geschätzt. Das Gleiche gilt für die *M*-Sterne mit Ausnahme des einen Zwergsternes. Beachtenswert ist die durch die Grenzverlegung bei den *A*-Sternen bewirkte Annäherung der Farbe der Riesen an die der Überriesen, entsprechend dem Verhalten der *B*-Sterne.

Zur Berücksichtigung dieser Farbenangaben bei den ptolemäischen Mittelwerten der Tab. V wurden zuerst die den Farbkategorien I, II und III zukommenden Farbenmittel zu 2,59, 4,58 und 6,09 abgeleitet und aus ihrem Unterschiede gegen die Farbenmittel der Tab. VIII der entsprechende Farbeinfluß, wie oben, berechnet. Dieser Farbeinfluß wurde bei den Mittelwerten der Tab. V in Anrechnung gebracht und dann die somit verbesserten Mittelwerte an die für 1894 geltende mittlere absolute Helligkeit jeder Gruppe angefügt, so daß die Ausdrücke der

Tabelle IX.
Die fortschreitende Helligkeitsänderung der Überriesen, Riesen und Zwerge.

	Überriesen	Riesen	Zwerge
<i>B</i>	− 1, ^m ₅ − 0, ^m _{000 07} <i>E</i>	+ 0, ^m ₇ + 0, ^m _{000 08} <i>E</i>	−
<i>A</i>	− 1, ₈ − 0, _{000 14} <i>E</i>	+ 1, ₂ − 0, _{000 01} <i>E</i>	+ 3, ^m ₁ + 0, ^m _{000 23} <i>E</i>
<i>F</i>	− 1, ₇ − 0, _{000 23} <i>E</i>	+ 2, ₀ + 0, _{000 03} <i>E</i>	+ 3, ₇ + 0, _{000 04} <i>E</i>
<i>G</i>	− 1, ₄ − 0, _{000 17} <i>E</i>	+ 1, ₁ − 0, _{000 05} <i>E</i>	+ 4, ₂ + 0, _{000 07} <i>E</i>
<i>K</i>	− 0, ₈ − 0, _{000 06} <i>E</i>	+ 0, ₉ − 0, _{000 01} <i>E</i>	+ 4, ₆ + 0, _{000 11} <i>E</i>
<i>M</i>	− 1, ₄ − 0, _{000 18} <i>E</i>	+ 0, ₅ + 0, _{000 05} <i>E</i>	+ 3, ₈ + 0, _{000 44} <i>E</i>
Mittel	− 1, ₄ − 0, _{000 10} <i>E</i>	+ 1, ₂ + 0, _{000 00} <i>E</i>	+ 4, ₀ + 0, _{000 07} <i>E</i>

Tab. IX die dauernden Änderungen der mittleren absoluten Helligkeit der Überriesen, Riesen und Zwerge zu berechnen gestattet.

Als Einheit für *E* gilt das Jahr. Bei den Zwergen fehlen die schwächeren Sterne, weshalb die mittlere Helligkeit zu hell herauskommt. Trotz der Berücksichtigung der Farbe bleibt offenbar die frühere Feststellung, daß die Überriesen große Helligkeitszunahme, die Riesen keine ausgeprägte Helligkeitsänderung und die Zwerge große Helligkeitsabnahme zeigen, bestehen. Bei der Mittelbildung, ohne Rücksicht auf das Spektrum, ergibt sich für die Mehrzahl der Sterne, 486 von 739 Sternen, keine Helligkeitsänderung; dagegen für die Überriesen und Zwerge eine große Zunahme bzw. Abnahme.

Die für Ptolemäus abgeleiteten Zahlen der Tab. IX würden sich im Verhältnis 1757 zu 2022 verkleinern, wenn die Größenangaben des ptolemäischen Sternverzeichnisses nicht von Ptolemäus, sondern von Hipparch herrühren, was nicht unwahrscheinlich ist.

In der Tab. IX fällt die mit der Rötung wachsende Vergrößerung der Helligkeitsabnahme auf, die bereits in der früheren Zusammenstellung sich bemerkbar gemacht hatte und dem Zwergast der Russellschen Zeichnung die Bedeutung einer Entwicklung geben könnte. Für die Riesen hat sich das Bild gegen früher (Tab. IV) insofern geändert, als die Abspaltung der Überriesen, bei den *A*- bis *K*-Sternen, überraschend große Zunahmen zu Tage brachte. Die recht großen Zunahmen der *F*- und *G*-Überriesen dürften wohl mit ihrer Verwandtschaft mit den δ Cep-Sternen und die recht großen Zunahmen der *M*-Sterne mit ihrer Verwandtschaft mit den unregelmäßigen Sternen wie α Ori zusammenhängen.

Die Mittel der Tab. IX hängen von der Genauigkeit der Bestimmung des Spektrums und der Parallaxe der benützten Sterne ab. Da bei dieser Untersuchung nur sehr rohe Einteilungen, nämlich in ganze Spektralgruppen und in Überriesen, Riesen und Zwerge zur Verwendung kamen, so können kleine Versehen in den Angaben des Draperkataloges oder der Parallaxen-

verzeichnisse keinen großen Einfluß ausüben, zudem bei den Parallaxen die trigonometrischen bevorzugt worden waren.

Offenbar spielt der Einfluß der Farbe auf die Helligkeitsbestimmung eine große Rolle. Die von mir abgeleiteten und für 1894 geltenden Gesamtmittel können als unbeeinflusst von der Farbe angesehen werden, bis auf eine kleine Konstante, die vielleicht mit $-0,^m_{01}$ für die Sterne der Farbkategorie II und mit $-0,^m_{02}$ für die Sterne der Farbkategorie III angesetzt werden kann (Zinner III). Diese immerhin noch zweifelhafte Verbesserung der Gesamtmittel kommt hier aber nicht in Betracht. Dagegen erscheint die Frage berechtigt, ob die großen Zunahmen und Abnahmen der Tab. IX nicht durch eine ganz andere Farbenempfindung des Ptolemäus, als sie die modernen Beobachter zeigen, vorgetäuscht sind. Zu diesem Zweck mögen die Unterschiede der jährlichen Änderungen „Überriesen-Zwerge“ bzw. „Überriesen-Riesen“ in Betracht gezogen werden. Wollte man diese Unterschiede nur durch andere Farbenempfindung erklären, so müßte man annehmen, daß Ptolemäus die *M*-Überriesen so weiß wie die *A*-Sterne und die *M*-Riesen so rot wie die *M*-Sterne gesehen habe. Dem widerspricht aber die ptolemäische Bezeichnung „rötlich“ für die *M*-Überriesen α Ori und α Scor. Ähnlich steht es mit den anderen Spektralgruppen. Bei den *G*-Sternen müßte man annehmen, daß Ptolemäus die Überriesen viel weißer als die *B*-Sterne und die Zwerge so rot wie die *M*-Sterne gesehen hätte. Dies ist unmöglich. Übrigens müßte zwischen den Unterschieden der jährlichen Änderungen Überriesen-Zwerge und den Unterschieden der modernen Farbenschätzungen Überriesen-Zwerge eine Beziehung bestehen, was aber, wie der Vergleich der Tab. VIII und IX lehrt, gar nicht der Fall ist; die großen Unterschiede zwischen Überriesen und Riesen bei den *B*- und *A*-Sternen lassen sich durch Farbenverschiedenheit nicht erklären; ähnlich ist es bei anderen Spektralgruppen. So wenig berechtigt wie diese Annahme einer wesentlich verschiedenen Empfindung des Ptolemäus für

die Farbe der Überriesen und Zwerge ist auch die Annahme, daß Ptolemäus wesentlich schwächere Sterne, im Gegensatz zu den modernen Beobachtern, als farbig gesehen, und sich deshalb der Farbeinfluß bei seinen Größenschätzungen erst bei wesentlich schwächeren Sternen bemerkbar machen mußte. Dem widerspricht die Tatsache, daß Ptolemäus nur für sechs sehr helle Sterne die Farbe angab und in seinen „Aufgängen“ bei Sternen wie ϵ Vir keine Wirkung, d. h. Farbe angab, da sie zu schwach dafür seien. Dies deckt sich mit den von mir als Farbeinfluß abgeleiteten Zahlen, aus denen hervorgeht, daß die Grenze der Farbenerkennung für Ptolemäus wie für die modernen Beobachter zwischen der 2. und 3. Größenklasse gelegen haben muß.

In der Inhaltsübersicht am Schluß meines Helligkeitsverzeichnisses hatte ich darauf hingewiesen, daß die Helligkeitskurven des Ptolemäus und Sufi sich hinsichtlich der schwachen Sterne von den Kurven der modernen Beobachter unterschieden. Dieser Unterschied vermag aber das Vorkommen der großen Zunahmen und Abnahmen auch nicht zu erklären; vielmehr hat sich die Helligkeitskurve des Ptolemäus und in geringerem Maße auch die des Sufi durch die Mitberücksichtigung früher ausgelassener schwacher Sterne nunmehr so geändert, daß sie erst unterhalb der 5. Größenklasse von modernen Kurven abweicht. Diese Änderung der Kurven hat die Eigentümlichkeiten der Riesen bzw. Überriesen und Zwerge noch mehr hervortreten lassen, wie oben erwähnt. Die noch vorhandene Abweichung von den modernen Kurven betrifft nur wenige sehr schwache Sterne und spielt deshalb keine Rolle.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß die festgestellten großen Zunahmen und Abnahmen sich nicht durch Eigentümlichkeiten des Auges oder der Beobachtungsweise des Ptolemäus erklären lassen. Wir werden sie vielmehr als wirklich ansehen müssen. Diese Ansicht findet eine Stütze durch die bei den veränderlichen Sternen festgestellten ähnlichen Verhältnisse und durch den Nachweis dauernder Zunahme bei zwei Sternen (Zinner III), bei denen auch die Beobachtungen späterer Beobachter vom 16. Jahrhundert bis 1926 eine sehr große Zunahme ergaben. Bei dem Stern β Eri ist eine dauernde jährliche Zunahme von $0,00012$ gesichert, bei dem anderen Stern δ CMa wahrscheinlich; bei ihm liegt wohl auch eine kleine Veränderlichkeit vor. Bei dem dritten Stern mit sehr großer Zunahme, bei Alkyone in den Plejaden, bei dem überdies die Beobachtungen der letzten Jahrzehnte eine Zunahme nicht bestätigten, dürfte eine durch das störende Licht der Nachbarsterne verursachte Unterschätzung der Helligkeit (wie bei verschie-

denen Doppelsternen) vorliegen; denn einer Angabe des um Christi Geburt lebenden Manilius läßt sich entnehmen, daß damals die Plejaden mindestens einen Stern 3. Größe aufwiesen und damit die Angabe des Ptolemäus hinfällig wird. Nicht ausgeschlossen ist es übrigens, daß Ptolemäus einen anderen Plejadenstern bei seiner Ortsangabe im Auge hatte.

Es lassen sich noch andere Sterne mit dauernder sehr großer Zunahme oder Abnahme, die durch spätere Beobachtungen auch des 19. Jahrhunderts, wenn dafür mehrere gesicherte Beobachtungen vorliegen, bestätigt wird, nachweisen, wie den F -Überriesen α Umi, den B -Überriesen λ Lep, den K -Riesen β Cet, den F -Zwerg 6 Cet, den G -Zwerg α Aql, den K -Zwerg 27 Pis. Für die drei ersten Sterne kommt Helligkeitszunahme und für die anderen Sterne Abnahme in Betracht. Die Zunahme wird bei β Cet durch die photovisuellen Messungen von King vom Jahre 1920 bestätigt. Die entsprechenden Messungen Kings von α Umi lassen sich hier nicht verwenden, da der Stern veränderlich und der photographische Umfang seines Lichtwechsels beträchtlich, nämlich $0,^m17$, ist. Für die Feststellung dauernder sehr großer Abnahmen ist der Umstand sehr hinderlich, daß die meisten ptolemäischen Sterne der 4. und 5. Größe angehören und daß solche abnehmenden Sterne bis zur Gegenwart so lichtschwach werden mußten, daß ihre Identifizierung schwierig oder ihre Parallaxe noch nicht bestimmt ist. Es darf dabei nicht unerwähnt bleiben, daß die Identifizierung mancher Sterne des Ptolemäus oder Sufi deshalb unsicher ist, weil man dabei von der Annahme ausging, daß die Sterne immer gleichhell blieben, und deshalb die zu der ptolemäischen Größenangabe am besten passenden Sterne gewählt wurden. Aus diesem Grunde wurde z. B. der von Ptolemäus als vierter Stern im Adler aufgeführte Stern für ξ Aql gehalten und nicht für α Aql, auf den die Ortsangabe des Ptolemäus und Sufi ohne Zweifel paßt. Die richtige Identifizierung erweist aber für α Aql die ihn als Zwergstern zukommende Abnahme. Ähnliche Fälle werden auch sonst vorkommen, wo sich mehrere Sterne nahe dem ptolemäischen Sternort befinden.

Aus dieser Untersuchung folgt, daß es unter den Überriesen und Riesen Sterne mit sehr großer Helligkeitszunahme und unter den Zwergen Sterne mit sehr großer Helligkeitsabnahme gibt, die anscheinend den Übergang von den veränderlichen Sternen — mit Periode von wenigen Stunden bis zu mehreren Jahren — zu den Überriesen und Zwergen mit großer Zunahme oder Abnahme bilden und daß diese Überriesen und Zwerge wiederum die Verbindung zu der Mehrzahl der Sterne, bei denen selbst eine zweitausendjährige

Beobachtungszeit noch keine merklichen Helligkeitsänderungen feststellen läßt, darstellen. Demgemäß läßt sich die Annahme, daß der Sternhimmel durch Jahrtausende oder Jahrzehntausende immer denselben Anblick gewährt habe, nur in beschränktem Maße aufrecht erhalten.

Literatur.

- Zinner I = E. Zinner, Helligkeitsverzeichnis von 2373 Sternen bis zur Größe 5,50 (Veröffentl. d. Remeis-Sternwarte zu Bamberg, Bd. II).
 Zinner II = E. Zinner, Die Helligkeitsabnahme d. Zwergsterne, Astr. Nach. 5669.
 Zinner III = E. Zinner, Die Helligkeitszunahme von β Eridani, Astr. Nach. 5693.

Bamberg, Remeis-Sternwarte, d. 16. März 1930.

(Eingegangen 18. März 1930.)

Zur Erklärung der neuen ponderomotorischen Wirkung des Lichtes.

Von V. Pospíšil.

Die hier versuchte Erklärung verfolgt nur Arbeitszwecke¹⁾.

1. Problemstellung.

In was stimmen die neuen experimentellen Ergebnisse mit der Theorie der B. B. überein? In qualitativer Hinsicht zeigen dieselben, daß in den Beobachtungsreihen, wo größere Partikel oder mehr viskose Mittel verwendet wurden, auch die m. Vq. sich kleiner ergaben, wie es die Theorie verlangt. In quantitativer Hinsicht lassen sich dieselben zur Berechnung der Avogadroschen Zahl N aus der Gleichung

$$N = \frac{RTt}{A_0^2 3\pi\zeta r} \quad (1)$$

nicht gut verwenden, da die Rußpartikeln keine Kugeln sind. Die Reibungswiderstände für solche kornförmige Teilchen sind größer, die m. Vq. werden dadurch kleiner. Wenn wir mit Hilfe eines mittleren „äquivalenten“ Radius der Teilchen aus den Meßdaten die Zahl N zu berechnen versuchen, so erhalten wir für dieselbe aus den ersten 10 Beobachtungsreihen mit Rußteilchen folgende Werte: 79, 95, 134, 78, 69, 50, 87, 84, 108, $85 \cdot 10^{22}$, im Mittel $8,7 \cdot 10^{23}$, also eine hohe Zahl, wie es sich erwarten ließ.

1) Dieser Artikel ist Fortsetzung der kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung „Eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie“, S. 65—78 d. J.

Was bringen die Experimente Neues? Im wesentlichen zwei Effekte: A) die Vergrößerung der B. B. durch Licht, B) die Dämpfung der vergrößerten Bewegung im Strome der weichen Wärmestrahlen.

Warum wurden diese Erscheinungen von anderen Beobachtern nicht gefunden? Weil der Einfluß des Lichtes seit der Aufstellung der quantitativen Theorie der B. B. nicht gemessen wurde. Die alten quantitativen Untersuchungen von Regnault und S. Exner haben zwar positive Ergebnisse gebracht, aber es war damals unmöglich, dieselben richtig zu deuten, und sie waren es auch nicht. Erst Dank Einstein, Smoluchowski, Perrin, Svedberg und anderen Forschern haben wir in der Gleichung (1) eine sichere Basis gewonnen und können so auf Grund unserer Messungen mit Gouy behaupten: Das optische Licht hat mit der natürlichen Brownschen Molekularbewegung nichts zu tun.

Das Problem des ersten Effektes ist klar.

Die vergrößerte B. B. ($\overline{A_i^2}$) ist eine Summe von zwei Bewegungen, a) der natürlichen, ewigen Wärmebewegung ($\overline{A_0^2}$) und b) einer neuen Bewegung ($\overline{I_x^2}$), die durch eine Kraftwirkung des absorbierten Lichtes hervorgerufen wurde¹⁾,

$$\overline{A_i^2} = \overline{A_0^2} + \overline{I_x^2} \quad (2)$$

A. Über die erregende Kraftwirkung des Lichtes.

2. Welche Schlüsse über die Natur der Kraftwirkung lassen sich aus den Meßergebnissen ziehen?²⁾

a) Aus dem Abs. 7 über die Symmetrie in der Erregung und aus der Tatsache, daß das m. Vq. der vergrößerten B. B. der Zeit linear proportional ist, d. h. daß die relative Vergrößerung der B. B. von der Zeit unabhängig ist, folgt notwendig, daß der Zuwachs $\overline{I^2}$ aus einer Bewegung stammt, welche ebenso molekular ungeordnet wie die natürliche Wärmebewegung ist. Wäre der Zuwachs eine Folge einer gerichteten Bewegung gewesen, wie sie z. B. die Ehrenhaftsche Photophorese vorstellt, so müßte die prozentuelle Vergrößerung für die zwei- und dreimal längeren Zeitintervalle rapid ansteigen. Der erste und wichtigste Schluß ist:

1) Abbildung 6 der zit. Abhandlung.

2) Daß es sich nicht um irgendeine sekundäre Folge der vom Lichte erwärmten Flüssigkeit handelt, ist aus den exp. Ergebnissen der Abs. 5 bis 8 evident. Bezüglich des Temperaturgefälles um das Teilchen herum verweise ich auf die erste Mitteilung in den Ann. d. Phys. **83**, 747. 1927.

Die Kraft, welche sich bei der Absorption des Lichtes äußert, ist molekular ungeordnet.

b) Aus den Ergebnissen des Absatzes 8 folgt, daß die Richtung der einzelnen Kraftelemente in die Ebene des magnetischen Vektors des Lichtes fällt. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Kraftrichtung mit der Richtung des magnetischen Vektors übereinstimmt, daß sie also ausschließlich transversal ist.

Wir haben daraus die erste Arbeitsaufgabe, die z -Komponente der B. B. zu messen, welche in die Richtung des Lichtes fällt.

c) Aus der übergroßen Diskrepanz zwischen der aus den Quantendruckimpulsen berechneten und der gemessenen Vergrößerung¹⁾ läßt sich schließen, daß unsere Kraftwirkung eine verhältnismäßig sehr große Energieabgabe auf das Massenteilchen zur Folge hat. Dieser Schluß ist um so mehr berechtigt, da man nach der Tab. IV erwarten kann, daß sich vielleicht unter Benützung eines engen aktiven Spektralgebietes mit noch kleineren spezifischen Lichtenergiedichten beträchtliche Erregungen erzielen lassen.

3. Die photokinetische Hypothese.

Durch einige der vorigen Schlüsse wurde ich dazu geführt, folgende Hypothese für die quantitative Erklärung der Erscheinung zu versuchen:

Die Absorption eines Lichtquants kann mit solcher Kraft verbunden sein, daß die Energie $h\nu$ des Quants sich zum Teil oder vollkommen in die kinetische Energie des absorbierenden Massenteilchens umwandelt. Sie ist durch die Gleichung

$$\alpha h\nu = \frac{1}{2} m v_0^2 \quad (3)$$

ausgedrückt, wo m die Masse des Teilchens, v_0 seine durch die Absorption erlangte Anfangsgeschwindigkeit und α ein Bruch ≤ 1 .

Diese Hypothese ist lediglich ein Ausdruck für den Energieerhaltungssatz. Der Bruch α ist nur deswegen zugefügt worden, damit ein Teil $(1 - \alpha)$ der Energie, welcher sich vielleicht auf das suspendierende Mittel übertragen möchte, zur Befriedigung des Impulssatzes zur Verfügung stände.

Die letzte Gleichung paraphrasiert evident das bewährte Einsteinsche Gesetz für den photoelektrischen Effekt, und wir werden deshalb den vorausgesetzten Energieumsatz kurz photokinetischer Effekt nennen.

¹⁾ Physik. Zeit-schr. 31. 78–80. 1930.

4. Quantitative Erklärung der Erscheinung.

Dies wollen wir zuerst an einem numerischen Beispiel versuchen, welches uns ermöglicht, in das Wesen der Erscheinung besser einzudringen, und nachher wollen wir noch allgemein suchen, welchen Arbeitsnutzen die Hypothese bringen kann.

a) Numerisches Beispiel. Wir wählen dazu die an Energie ärmste Beobachtungsreihe 29, Tab. IV, mit der Hg-Lampe.

Das m. Vq. der photokinetischen Bewegung $\overline{\Gamma_x^2} = \overline{\Delta_i^2} - \overline{\Delta_0^2} = 110 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$, die Viskosität des Chloroforms $\zeta = 0,0055$, die Maße des Rußteilchens $m = 6,7 \cdot 10^{-14} \text{ g}$, die Größe $K = 6\pi\zeta r$ hat den Wert $2 \cdot 10^{-6} \text{ g/sec}$. Das Licht betrachten wir in grober Näherung als monochromatisch, von der mittleren Wellenlänge $0,5 \mu$, den Bruch α nehmen wir gleich 1 oder von 1 nur sehr wenig abweichend. Nach dem vorausgesetzten Energieumsatz eines Lichtquants erwirbt das Teilchen nach (3) die Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = 11 \text{ cm/sec}$. Sie ist zwar sehr groß, aber schon binnen $4 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$ vermindert sie sich infolge des großen Widerstandes der Flüssigkeit auf den 10⁶ten Teil ihres Anfangswertes, so daß die elementare Verschiebung γ , zu welcher das Teilchen die Energie $h\nu$ gänzlich verbraucht, nur $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ beträgt¹⁾.

Ist die Photokinese rein transversal, wie es scheint, so fällt aus dem elementaren Verschiebungsquadrat γ^2 in die Achse x im Mittel $\overline{\gamma_x^2} = \frac{1}{2} \gamma^2 = 6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$. Soll das Teilchen die gemessene Zuwachsbewegung vollziehen, so verbraucht es dazu $\overline{\Gamma_x^2}/\overline{\gamma_x^2} = 180000$ Lichtquanten in einer Sekunde, und, da das Teilchen sich in einem Energiestrom von $0,003 \text{ watt/cm}^2$ befand, so findet man leicht, daß das verlangte Kontingent an Lichtenergie nur 1,9 Proz. jener Energie ausmacht, die das Teilchen getroffen hat. Für andere Beobachtungsreihen erhält man noch kleinere Energieausbeuten, welche unter einem Promille liegen.

1) Berechnet aus

$$m \frac{dv}{dt} = -Kv, \quad (4)$$

$$\log \text{ nat } v/v_0 = -Kt/m, \quad (5)$$

$$\gamma = v_0 \int_0^\infty e^{-\frac{K}{m}t} dt. \quad (6)$$

Siehe „Ableitung der Einsteinschen Formeln“, diese Zeitschr. 30. 82. 1929.

Die photokinetische Hypothese erlaubt die quantitative Erklärung der Erscheinung.

Die numerische Berechnung zeigte uns anschaulich, daß der photokinetische Energieumsatz submikroskopische, ungeordnete Bewegungen, die man als Zittern von sehr hoher Frequenz schlechthin bezeichnen kann, des das Licht absorbierenden Rußteilchens zur Folge hat.

b) Allgemeine Betrachtung Es sei $dJ_a t$ die Energie des photokinetisch aktiven Spektralgebietes des Lichtstromes J und ν die Frequenz dieses Gebietes. Der photokinetisch absorbierte Quant $h\nu$ ermöglicht nach (6) dem Teilchen die elementare Verschiebung

$$\gamma = \sqrt{\frac{2 m a h \nu}{K^2}} \quad (7)$$

Setzen wir Transversalität voraus, so haben wir für das m. Vq.

$$\gamma_x^2 = \frac{m a h \nu}{K^2}, \quad (8)$$

und für das m. Vq. der totalen Photoverschiebung des Teilchens längs einer Achse

$$\Gamma_x^2 = \gamma_x^2 \frac{dJ_a t}{h \nu} = \frac{m a dJ_a t}{K^2} \quad (9)$$

Daraus für die relative Vergrößerung G nach der Definition dieser Größe (Abs. 2 loc. cit.) und nach der Gleichung (2), in Proz.,

$$G = 100 \frac{m a dJ_a}{12 \pi \zeta r k T}, \quad (10)$$

wo $k = R/N$.

Darnach soll die relative Erregung dem Ausdrucke $m a dJ_a / r$ proportional sein. Da wir die Abhängigkeit von dJ_a auf m nicht kennen, so läßt sich darüber nichts aussagen, wie es mit den Experimenten stimmt. Die relative Vergrößerung der B. B. ist von der Zeit unabhängig und der Viskosität umgekehrt proportional. Das würde gut mit den Meßresultaten stimmen. Dieselbe soll noch der absoluten Temperatur T umgekehrt proportional sein. Das bleibt experimentell zu untersuchen.

5. Analogien zwischen dem photoelektrischen und dem photokinetischen Effekte.

Die formelle Ähnlichkeit wurde schon oben erwähnt. Aber beide Effekte zeigen eine tiefe innere Analogie, so daß es berechtigt erscheint, der photokinetischen Hypothese nicht nur einen Arbeitswert, sondern auch einen wirklichen zuzuschreiben.

Beide photoenergetische Effekte zeigen Asymmetrien im linear-polarisierten Lichte¹⁾. Daß dies in zwei verschiedenen, zueinander senkrechten Richtungen geschieht, das beweist nur, daß es zwei selbständige, verwandte Effekte sind, von denen sich der eine auf die Elektrizität, der andere auf die Materie bezieht.

Vom ökonomischen Standpunkte aus sind sie beide in der Energieausbeute gleichsam verschwenderisch.

Da wir einige Lumineszenzerscheinungen als Folge eines inneren photoelektrischen Effektes betrachten können, so haben wir noch eine weitere Ähnlichkeit. Beide Effekte werden durch die weichen Wärmestrahlen ausgelöscht²⁾.

B. Über die Dämpfung der Erregung durch weiche Wärmestrahlung.

6. Diese Erscheinung ist sehr schwer zu verstehen. Wenn wir uns fragen, ob vielleicht die Dämpfung der Erregung dadurch entstand, daß die Flüssigkeit zu hohe Temperatur erreichte, so finden wir in den Tab. VII und III und IV eine negative Antwort. Bei den Temperaturen von $23,7^\circ$ wurde schon die Erregung gedämpft, dagegen bei den höheren Temperaturen von $28,3^\circ$ usw. (Tab. III und IV) dauerte sie noch an. Aber auch in dem Falle, wenn es nicht so wäre, ist es nicht klar, wie man die üblichen Vorstellungen über den Einfluß der Wärme

1) Es wird hier an den selektiven photoelektrischen Effekt gedacht.

2) Die Erregung der B.B. durch Licht wurde als eine „Lumineszenzerscheinung in dem Gebiete der Wärmebewegung“ bezeichnet. Um Mißverständnissen zuvorzukommen, sei dazu folgendes gesagt: Unter Lumineszenzerscheinungen versteht man bekanntlich jene physikalischen Vorgänge, welche zu solcher Energiestrahlung führen, die durch den thermischen Zustand der Materie nicht bedingt ist. Das Kennzeichen der Lumineszenzerscheinungen ist, daß sie, im Gegensatz zur schwarzen Strahlung, dem thermodynamischen Gleichgewichte nicht entsprechen. Sie haben regelmäßig Dissipation der Energie zur Folge. — Die natürliche B.B. ist eine Erscheinung des thermischen Gleichgewichtes ebenso wie die schwarze Strahlung. Die erregte Bewegung ist es aber nicht. Diese entspricht einer höheren Temperatur, ebenso wie die Lumineszenzstrahlung erst bei enorm hohen Temperaturen mit der schwarzen Strahlung im Gleichgewichte stehen dürfte. An dem numerischen Beispiel haben wir anschaulich beobachten können, wie durch die Reibung die strahlende Energie zur Wärme entwertet wird. Der Einfluß der weichen Wärmestrahlung zeigt, daß die Parallele noch weitergeht, als man es erwarten und begreifen kann. Das alles weist darauf hin, daß zwischen den Strahlungsvorgängen und der molekularen Wärmebewegung kein prinzipieller Unterschied bestehen kann. — Die obige Bezeichnung scheint mir deshalb zulässig, und man soll sie in einem erweiterten Sinne des Begriffes „Lumineszenz“ verstehen.

und der weichen Wärmestrahlung auf die Lumineszenzerscheinungen in unserem Falle zur Erklärung heranziehen könnte.

Da die Rußteilchen bekanntlich für weiche Strahlung grau oder sogar durchsichtig sind, so haben wir die Arbeitsaufgabe, zu untersuchen, ob vielleicht jede unabsorbierte Strahlung, auch die härtere, nicht dämpfend auf die Erregung einwirkt. Es muß weiter die Rolle des suspendierenden Wassers, welches die weiche Strahlung gut absorbiert, in der dämpfenden Wirkung experimentell geklärt sein, bevor man sich über das Wesen dieser Erscheinung verlässliche Vorstellungen machen kann.

Schluß.

Blicken wir auf die bisherigen experimentellen Untersuchungen unter dem Gesichtswinkel der gegebenen Erklärung noch einmal zurück, so lassen sich dieselben folgendermaßen interpretieren:

Es handelt sich im Grunde um Untersuchungen einer neuen ponderomotorischen Wirkung des Lichtes, welche infolge der quantenhaften Struktur der strahlenden Energie molekular ungeordnet ist und deswegen mit den üblichen physikalischen Makroapparaten nicht untersucht werden kann, denn diese sind dazu noch in der feinsten Ausführung (Lebedevsche Strahlungsdruckmessungen) riesenhaft groß. Die Photokinese überträgt im Vergleich zu dem Maxwell'schen Strahlungsdruck sehr große Bewegungsenergie auf die Materiepartikeln, aber trotzdem dürfen diese nur Bruchteile von Billionstel Gramm besitzen, damit der photokinetische Energieumsatz beobachtbar wird.

Die B. B. ist bei den Untersuchungen eine Nebensache, sie übernimmt lediglich die Aufgabe des das Materieteilchen aufhängenden Fadens. Die B. B. ist insoweit ein Übel bei den Untersuchungen, als sie die photokinetische Bewegung an Größe übertrifft. Es ist zu hoffen, daß sich solche Stoffe und Bedingungen auffinden lassen, welche die Photokinese zu einem direkt beobachtbaren Phänomen machen werden.

Über die Allgemeinheit und Bedeutung, welche der Photokinese in der Natur vermutlich zukommen kann, sei noch bemerkt:

Sie ist wahrscheinlich der uns fehlende Prozeß, welcher die absorbierte Strahlungsenergie in die molekulare Wärmebewegungsenergie umsetzt. Es wäre auf diese Weise leicht zu begreifen, daß durch die Absorption der Strahlung von den Molekülen eines Körpers diese transversal und ungeordnet in Bewegung versetzt werden, so daß der Körper als Ganzes stehenbleibt und „erwärmt“ wird. In der Richtung der Strahlung

summieren sich bloß die einzelnen longitudinalen, kleinen Komponenten der Quantendruckimpulse zu dem resultierenden Maxwell'schen Strahlungsdruck.

Eine zweite, spezielle, für die Lebewesen aber über jedes Maß wichtige Anwendung der Photokinese besteht darin, daß sie uns das Sehen ermöglicht. Aus unseren experimentellen Ergebnissen folgt notwendig, daß die schwarzen Pigmentkörner in der Außenseite der Netzhaut durch das absorbierte Licht in photokinetische submikroskopische und — infolge der quantenhaften Struktur des Lichtes — quasivibrierende Bewegungen versetzt werden, wodurch die Sehnervendigungen in den Stäbchen und Zapfen mechanisch gereizt werden. Und, wie wir wissen, jede mechanische Reizung des Sehnerven erweckt eigentümliche Empfindungen, welche wir als „Licht“ bezeichnen. — Der zu dieser Aufgabe sehr zweckmäßige Bau der Retina, die bekannten physiologischen Bewegungen der Pigmentkörner in den Fortsätzen der Pigmentzellen und noch einige andere Gründe sprechen für die Richtigkeit dieses Gedankens¹⁾.

Nachtrag bei der Korrektur: Herr Prof. Dr. Fritz Weigert, Leipzig, hat den Verfasser brieflich aufmerksam gemacht, daß er schon vor 10 Jahren die Existenz einer transversalen Kraftwirkung der Strahlung ausgesprochen hat. Er schloß auf dieselbe aus seinen Untersuchungen über den Photodichroismus und die Photoanisotropie der Photochloridgelatineschichten, die vorher mit linear polarisiertem Lichte bestrahlt wurden. Für die vermutete mechanische Lichtwirkung hatte Weigert auch den Namen „photokinetisch“ vorgeschlagen (*Zeitschr. f. Phys.* **2**, 1, 1920). Seine ursprünglichen Ergebnisse, die mit den neueren über die Farbenanpassung des Sehpurpurs (Weigert-Nakashima, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, Abt. B. **7**, H. 1, 1930) ergänzt wurden, hatte Weigert zur Erklärung des Sehens heranzuziehen versucht (*Pflüg. Arch.*, **190**, 177, 1921) und seine Theorie noch weiter herauszubilden beabsichtigt. [Die Weigertsche „Anpassungstheorie“ des Farbensehens ist prinzipiell verschieden von der Erklärung des Verfassers. Dort spielt die Hauptaufgabe eine „Anpassung“ des Purpurs, hier die Stöße der Pigmentkörner.]

Bei dieser Gelegenheit muß noch ein „Transversaleffekt des Lichtes auf die Materie bei der Photo-phorese“ (*Wien. Anz. S.* 91, 1920) von Ehrenhaft und Konstantinowski genannt werden. — In welchem Verhältnisse alle diese Erscheinungen zueinander stehen das müssen künftige Untersuchungen klären.

1) Über den Ursprung der Gesichtsempfindungen wird voraussichtlich eine Note in *Compt. Rend.* erscheinen. Ein ausführlicher Artikel ist in *Phil. Mag.* aufgenommen worden. Die böhm. Abh. ist in einer ärztlichen Zeitschrift erschienen (*Časopis lékař. čes.* **69**, 9, 10, 1930). Anmerkung bei der Korrektur.

Prag, I. phys. Institut der böhm. techn. Hochschule.

(Eingegangen 17. Dezember 1929.)

Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter elektrischer Schwingungen.

Von K. Niemeyer.

(Auszug aus der Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1929.)

I. Messung nach der Schwebungsmethode.

Zur Messung kleiner Kapazitäts- und Selbstinduktionsänderungen von der Größenordnung 10^{-4} und darunter sind fast ausschließlich solche Methoden in Gebrauch, die durch Überlagerung zweier hochfrequenter elektrischer Schwingungen niederfrequente Schwebungen erzeugen, die Schwebungsmethoden. Solche sind ursprünglich von Herweg¹⁾ und Pungs und Preuner²⁾ angegeben und später von vielen Autoren in nur unwesentlicher Abweichung verwendet³⁾.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß diese sehr empfindliche Methode (relative Empfindlichkeit 10^{-6}) für manche Beobachter große Schwierigkeiten und Anlaß zu subjektiven Beobachtungsfehlern bietet. Herweg hat schon selbst darauf hingewiesen, daß es in gewissen Fällen vorteilhaft sein würde, an Stelle des Telephons ein Saitengalvanometer einzuschalten, die Schwebungen zu registrieren und mit einer gleichzeitig aufgenommenen Stimmgabelkurve zu vergleichen die subjektive Beobachtung also durch eine objektive zu ersetzen. Anordnungen, die das gleiche Ziel verfolgen, sind angegeben von Hammer⁴⁾, von Jones und Tasker⁵⁾, von Fritts⁶⁾ und von Weihe⁷⁾. Die Anordnungen haben aber zu einer Verringerung der großen Empfindlichkeit oder zu recht verwickelten Verfahren geführt.

II. Messung nach der Differentialmethode.

Eine Differentialschaltung zur Messung von Kapazitäten und Selbstinduktionen mit einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-8}$ gibt Falckenberg⁸⁾ an. Die Verwendung von Differentialschaltungen an sich ist älteren Datums, Falcken-

berg vergrößert nur die Empfindlichkeit wesentlich durch Anwendung einer 200fachen Verstärkung. Die von ihm tatsächlich ausgenutzte Empfindlichkeit beträgt nur etwa 10^{-4} , die Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-8}$ wird nach den hierbei gewonnenen Ergebnissen errechnet unter der Annahme, daß an einem genügend empfindlichen Galvanometer eine entsprechend geringere Stromstärke noch ablesbar ist. So bleibt zumindest fraglich, ob die Konstanz der Anordnung ausreicht, diesen günstigsten Fall zu verwirklichen. Die Erfahrungen, die mit anderen Anordnungen großer Empfindlichkeit gemacht sind, lassen dies zweifelhaft erscheinen. Zugleich muß mit Erhöhung der Empfindlichkeit die Voraussetzung der Entkopplung der beiden Differentialkreise immer sorgfältiger erfüllt werden; schon dabei würden bald Schwierigkeiten auftreten, die das Arbeiten mit der Anordnung sehr erschweren.

III. Messung nach Resonanzmethoden.

Die von älteren Autoren fast ausschließlich benutzten Resonanzmethoden¹⁾ benutzen zur Messung der Stromstärke einen Kristalldetektor in Verbindung mit einem Galvanometer. Da aber die Konstanz der Kontaktdetektoren sehr zu wünschen übrig läßt, kann eine große Empfindlichkeit mit diesen Anordnungen nicht erreicht werden. Erst Gunn²⁾ benutzt eine Glühkathodenröhre als Gleichrichter und kann damit die Empfindlichkeit um ein Beträchtliches steigern. Gunn gibt eine Schaltung, in der eine Röhre an die Stelle des Kontaktdetektors getreten ist, die Röhre arbeitet dabei nach der einfachen Anodengleichrichtung. Die gegenüber dem Kontaktdetektor weitaus größere Konstanz und Empfindlichkeit der Röhre kommt jedoch in dieser Schaltung noch nicht genügend zur Geltung, da die zweite Eigenschaft der Röhre, die Verstärkung, nicht voll ausgenutzt wird.

Um auch diese zur Erhöhung der Empfindlichkeit voll auszunutzen, ist es nur nötig, die Detektorschaltung der Röhre zu ersetzen durch die Audionschaltung mit Kompensation des Anodenruhestromes. Die Verstärkung ist in diesem Falle größer, da man den Arbeitspunkt in den Punkt größter Steilheit der Charakteristik verlegen kann.

Die Erzielung einer großen Empfindlichkeit erfordert eine sehr lose Kopplung zwischen Generatorkreis und Meßkreis und eine möglichst geringe Dämpfung des Meßkreises. Daß dabei die Amplitude klein bleibt, ist für die Benutzung

1) Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 572, 1919.

2) Pungs und Preuner, Physik. Zeitschr. **20**, 543, 1919.

3) Übersicht: Blüh, Physik. Zeitschr. **27**, 226, 1926.

4) Hammer, Ber. d. Naturf. Ges. Freiburg, 1920.

5) Jones und Tasker, Phys. Rev. **18**, 330, 1921.

6) Fritts, Phys. Rev. **21**, 198, 1923.

7) Weihe, Zeitschr. f. Hochfrequenztechnik **32**, 185, 1928.

8) Falckenberg, Ann. d. Phys. **4**. Folge **61**, 167, 1920.

1) Übersicht: Blüh, Physik. Zeitschr. **27**, 226, 1926.

2) Gunn, Phil. Mag. 6. Serie **48**, 224, 1924; Referat: Zeitschr. f. Hochfrequenz **27**, 57, 1926.

der Anordnung zu Kapazitätsmessungen ohne Bedeutung, da es ja nur darauf ankommt, für eine bestimmte Verstimmung eine möglichst große Änderung der Amplitude, d. h. eine möglichst große Steilheit der Resonanzkurve zu erzielen. So wird man auch hier nicht den Resonanzpunkt selbst als Arbeitspunkt wählen, sondern den Punkt größter Steilheit auf der Resonanzkurve.

Die erforderliche Dämpfungsverminderung läßt sich in der gegebenen Anordnung in einfacher Weise erreichen durch Einführung einer Rückkopplung, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß nicht infolge zu fester Rückkopplung das Audion selbst zu Schwingungen erregt wird.

Mit dieser Anordnung wurde eine relative Empfindlichkeit für Kapazitätsmessungen von rund $8 \cdot 10^{-6}$ erreicht, dabei blieb eine beliebig gewählte Einstellung auf die Dauer von 8 bis 10 Minuten konstant.

IV. Messung nach der Phasensprungmethode.

Unter Benutzung der von Riegger¹⁾ angegebenen Phasensprungmethode hat Schuchmann²⁾ eine Anordnung zur Regulierung der Tourenzahl von Hochfrequenzmaschinen entwickelt. Ihre Wirkungsweise beruht auf der Phasenverschiebung zwischen den Spannungen zweier gekoppelter Schwingungskreise, genauer auf der Änderung dieser Phasenverschiebung bei Verstimmung der Kreise gegeneinander. Die Empfindlichkeit der Anordnung ist außerordentlich groß.

Für die Wirkungsweise der Anordnung ist es grundsätzlich gleichgültig, welcher Faktor die Frequenzänderung verursacht. Angesichts der hohen Empfindlichkeit gegenüber Drehzahländerungen ist deshalb zu erwarten, daß mit der Schaltung eine brauchbare Methode zur Messung kleiner Kapazitätsänderungen gegeben ist. Führt man demgemäß die Frequenzänderung herbei durch Veränderung der Kapazität eines Schwingungskreises und ersetzt das Differentialrelais durch ein Differentialgalvanometer, so ist grundsätzlich die Anordnung betriebsfertig für die Messung von Kapazitätsänderungen.

Wählt man als Schwingungserzeuger einen Röhrengenerator, der sehr nahe rein sinusförmige Schwingungen liefert, so können die in der Schuchmannschen Anordnung vorhandenen Zwischenkreise fortfallen, und es ergibt sich eine wesentlich vereinfachte Schaltung.

1) Boedeker und Riegger, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzern I, 126, 1920.

2) Schuchmann, Telefunkenzeitung VIII, Nr. 40/41, 29, 1925.

Mit dieser Anordnung wurde für die Messung von Kapazitätsänderungen eine relative Empfindlichkeit von $8 \cdot 10^{-6}$ erzielt, dabei blieb eine gewählte Einstellung auf die Dauer von 10 bis 12 Minuten konstant.

Die Art der Ablesung schaltet sowohl bei der Phasensprungmethode wie bei den angeführten Resonanzmethoden subjektive Fehler weitgehend aus. Demgegenüber bleibt die erreichte Empfindlichkeit etwas hinter der der Schwebungsmethoden zurück, auch sind immer noch mehrere Schwingungskreise mit mehreren Röhren erforderlich, so daß an manchen Stellen unbeabsichtigte Änderungen eintreten können, die das Meßergebnis fälschen würden. Wenn es auch gelingt, die Ursachen solcher Meßfehler weitgehend zu beseitigen, so bleibt es doch wünschenswert, durch eine geeignete Anordnung diese Fehlerquellen von vornherein in ihrer Zahl zu vermindern.

Naturgemäß ist dieses nicht möglich, solange die Verstimmung zwischen zwei miteinander gekoppelten Schwingungskreisen die Grundlage für die Messung bildet. Weiterhin habe ich deshalb untersucht, wieweit ein Röhre sender allein zur Messung von Kapazitätsänderungen zu verwenden und welche Empfindlichkeit dabei zu erzielen ist.

V. Messung mit einem Röhre sender allein.

Bei der Forderung auf größtmögliche Einfachheit der Schaltung kommt von vornherein nur ein Röhre sender mit Selbsterregung in Frage. Dabei wird die zum Steuern des Elektronenstromes erforderliche Wechselspannung am Gitter durch eine Rückkopplung mit dem erzeugten Anodenstrom gewonnen.

Die einfachste Art der Rückkopplung bildet ein Transformator, dessen Primärseite im Anodenschwingungskreis liegt, während die Sekundärseite dem Gitter die erforderliche Spannung zuführt. Zu beachten ist dabei, daß zwischen Gitter- und Anodenspannung eine Phasenverschiebung von 180° vorhanden sein muß, wenn die Schwingungen bestehen bleiben sollen. Bei falscher Polung des Transformators kann deshalb eine Selbsterregung nicht eintreten.

Bedingung für die Selbsterregung ist die Forderung, daß die Größe der durch die Rückkopplung gewonnenen Wechselspannung am Gitter eine solche Steuerwirkung ausübt, daß der Anodenwechselstrom in seiner alten Höhe erhalten bleibt.

Bekannterweise wird diese Bedingung ausgedrückt durch die Selbsterregungsformel $K = D$

+ $\frac{1}{S \cdot \mathfrak{R}_A}$. Der Kopplungsfaktor K ist abhängig von der Art der gewählten Rückkopplung, der Durchgriff D eine durch die Konstruktion der Röhre bestimmte Konstante, die Steilheit S ist mit der Wahl bestimmter Betriebsbedingungen ebenfalls festgelegt, wenn zunächst davon abgesehen wird, daß im allgemeinen an Stelle eines festen Wertes der Begriff der mittleren Steilheit einzuführen ist.

Die letzte Größe der Selbsterregungsformel, der wirksame Widerstand $\mathfrak{R}_A$ im Anodenkreise, ist wiederum abhängig von der Art der Schaltung. In dem bereits vorausgesetzten Falle, daß die Primärwicklung des Rückkopplungsformators mit einem Kondensator den Anodenschwingungskreis bildet, besteht der Widerstand aus der Parallelschaltung einer Induktivität und einer Kapazität, muß sich also bei einer Änderung der Kapazität gleichfalls ändern.

Hand in Hand damit geht bei geeigneten Versuchsbedingungen eine Änderung des Schwingungszustandes, womit der Grundgedanke der Messung von Kapazitätsänderungen mittels eines Röhrensenders allein gegeben ist.

Die Parallelschaltung einer Induktivität L und einer Kapazität C hat den wirksamen Widerstand $\mathfrak{R}_A = \frac{L}{C \cdot R}$, wenn R den Ohmschen Widerstand des aus L und C gebildeten Schwingungskreises bedeutet und als mit L in einem Zweige liegend angenommen werden kann, was praktisch stets der Fall ist. Eine Verkleinerung von C hat demnach eine Vergrößerung von $\mathfrak{R}_A$ zur Folge und umgekehrt. Die vorher bestehende Gleichheit in der Selbsterregungsformel wird damit zu einer Ungleichheit, der Schwingungsvorgang erleidet eine Veränderung, insbesondere setzen die Schwingungen aus, wenn die Kapazität einen gewissen kritischen Wert unterschreitet.

Wie noch zu zeigen sein wird, erfolgt aber bei stetiger Verminderung der Kapazität kein un stetiges Aussetzen der Schwingungen, sondern eine zwar schnelle, aber durchaus stetige Verkleinerung der Amplitude, da auch die mittlere Steilheit der Charakteristik eine Veränderung erfährt derart, daß ein Weiterbestehen der Schwingungen mit verminderter Amplitude möglich ist. Allerdings hat dieses ganz bestimmte Versuchsbedingungen zur Voraussetzung, die noch zu besprechen sind.

Hiernach könnte man die Messung von Kapazitätsänderungen zurückführen auf die Beobachtung der Stromstärke im Schwingungskreis. Die Schaltung, nach Fig. 1, würde außerordentlich einfach sein, aber die Messung der Änderung

der Stromstärke würde auf große Schwierigkeiten stoßen, wenn nicht die Empfindlichkeit der Methode recht gering bleiben soll. Dieses läßt sich leicht umgehen durch Ausnutzung der Tatsache, daß mit einer Änderung der Schwingungsamplitude auch eine Änderung des Anoden-

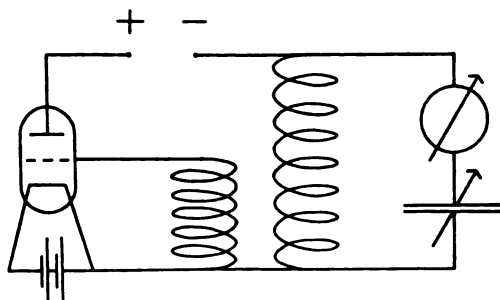


Fig. 1.

gleichstromes verbunden ist. Fig. 2 zeigt, wie der Strom i_S im Schwingungskreis und der Anodengleichstrom i_A bei Veränderung der Kapazität des Schwingungskreises einen analogen Verlauf nehmen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Beobachtung am Anodengleichstrom vorzunehmen.

Wählt man den Arbeitspunkt auf dem steilen Verlauf der Anodenstromkurve (Fig. 2) und

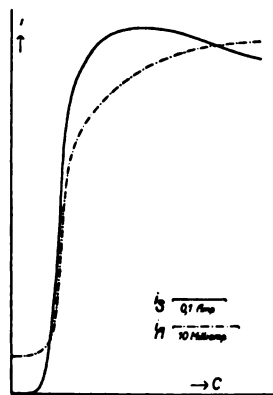


Fig. 2.

kompensiert den in diesem Falle fließenden Anodengleichstrom in geeigneter Weise, so kann vor der Anode ein hochempfindliches Drehspulgalvanometer Verwendung finden, das geringe Kapazitätsänderungen erkennen läßt.

Es ist bereits darauf hingewiesen, daß im allgemeinen mit einem konstanten Wert der Steilheit nicht gerechnet werden kann. Bei der Steuerung des Anodenstromes durch eine Wechselspannung am Gitter wird je nach der Größe der Amplitude ein mehr oder weniger großer Bereich der Charakteristik durchlaufen. Damit nimmt während einer Periode die Steilheit verschiedene

Werte an, da nur kurze Abschnitte der Charakteristik als gradlinig betrachtet werden können. Es ist deshalb nötig, mit einem mittleren Wert der Steilheit zu rechnen, der abhängig ist einmal von dem gewählten Ruhepunkt, zum andern von der Amplitude der Wechselspannung am Gitter. Bei großer Amplitude braucht keineswegs die größte mittlere Steilheit dann vorzuliegen, wenn der Ruhepunkt auf dem steilsten Teil der Charakteristik gewählt wird. Es kommt dabei ganz auf den sonstigen Verlauf der Charakteristik an.

Als mittlere Steilheit kann im allgemeinen die Steilheit der geraden Linie angenommen werden, welche die Endpunkte des ausgenutzten Teiles der Charakteristik miteinander verbindet. Exakt ist (nach Barkhausen) dieser Wert nur, wenn dieser Teil der Kurve von einer Parabel gedeckt wird, die bestimmt ist durch die beiden Endpunkte und den Ruhepunkt. Das ist aber mit hinreichender Annäherung der Fall, solange der obere Endpunkt unter dem Sättigungswert liegt.

Die Änderung der Amplitude bei Veränderung der Kapazität im Schwingungskreis kann auf zweierlei Weise vor sich gehen. Es sei die Kapazität zunächst so klein, daß die Selbsterregungsformel nicht erfüllt ist, und werde langsam vergrößert, bis die Schwingungen einsetzen. Dies kann so geschehen, daß die Amplituden von kleinen zu großen Werten stetig anwachsen, oder aber so, daß bei einer ganz bestimmten Kapazität die Amplitude sprunghaft einen großen Wert annimmt. Welcher dieser beiden Fälle eintritt, wird bestimmt durch den Ruhepunkt auf der Charakteristik im schwingungsfreien Zustand.

Beim Durchlaufen der Charakteristik geht bekanntlich der Wert der Steilheit von Null durch ein Maximum wieder auf Null. Liegt nun der Ruhepunkt an der Stelle der Charakteristik, an der beim Einsetzen der Schwingungen die mittlere Steilheit kleiner wird, so setzen die Schwingungen mit kleiner Amplitude ein, und diese vergrößert sich mit weiter zunehmender Kapazität jeweils nur so weit, daß die Selbsterregungsformel erfüllt ist. Man spricht in diesem Falle von einem weichen Schwingungseinsatz.

Umgekehrt erfolgt das harte Einsetzen der Schwingungen, wenn der Ruhepunkt an einer Stelle mit geringerer Steilheit liegt, wenn also beim Einsetzen der Schwingungen die mittlere Steilheit zunächst zu- und erst später wieder abnimmt. In diesem Falle nehmen die Schwingungen sprunghaft eine so große Amplitude an, daß die mittlere Steilheit denselben Wert hat wie die Steilheit der Charakteristik im Beginn des Schwingungseinsatzes, die dazwischen liegenden Werte größerer Steilheit werden übersprungen.

Nicht dieser Sprung an sich bildet den wesentlichen Unterschied, eine dadurch bedingte Er-

scheinung ist für die Meßtechnik noch wichtiger. Geht man wieder vom schwingungsfreien Zustand aus, vergrößert die Kapazität bis zur vollen Amplitude und verkleinert sie dann rückwärts, bis die Schwingungen aussetzen, so wird bei weichem Schwingungseinsatz in beiden Richtungen dieselbe Kurve durchlaufen. Das gleiche gilt für den Anodenstrom. Fig. 3 zeigt in Kurve *a*

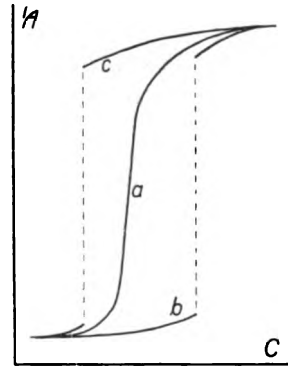


Fig. 3.

den Verlauf des Anodengleichstromes mit der Kapazitätsänderung. Für jede Einstellung des Kondensators, gleichgültig, ob eine Verkleinerung oder Vergrößerung der Kapazität vorangegangen ist, liegt nur ein Stromwert vor.

Anders im Falle des harten Einsetzens. Bei zunehmender Kapazität erfolgt das Einsetzen erst später als im ersten Falle, dann tritt der Sprung ein, und kurz darauf ist der Endwert der Amplitude erreicht. Wird nun die Kapazität wieder verringert, so bleiben die Schwingungen länger aufrechterhalten, bis der Sprung nach unten auftritt. Diesen Verlauf zeigen die Kurven *b* und *c* der Fig. 3, *b* für zunehmende, *c* für abnehmende Kapazität.

In dem zwischen *b* und *c* liegenden Bereich sind zwei verschiedene Zustände möglich. Es entstehen von selbst keine Schwingungen, aber einmal angeregte Schwingungen bleiben bestehen, können allerdings durch irgendeinen Schaltvorgang auch leicht zum Aussetzen gebracht werden. Daraus erhellt ohne weiteres, daß für Meßzwecke die Versuchsbedingungen auf jeden Fall so gewählt werden müssen, daß ein weiches Einsetzen der Schwingungen erfolgt, daß also beim Einsetzen die mittlere Steilheit abnimmt.

Die nach den vorausgegangenen Betrachtungen zu wählende Meßanordnung besteht aus einem Röhrensender mit induktiver Rückkopplung, in die Gitterzuleitung ist ein Hochohmwiderstand eingeschaltet, der durch einen Kondensator überbrückt ist. Eine an das Anodeninstrument gelegte Gegenspannung gestattet, den im ge-

wählten Arbeitspunkt fließenden Anodenstrom zu kompensieren.

Die Anordnung zeigt Fig. 4. Dem Kondensator im Schwingungskreis sind parallel geschaltet der zu beobachtende Kondensator C_x und ein Meßkondensator C_m . Die Kapazität des Schwingungskreises wird so eingestellt, daß der Arbeitspunkt an der steilsten Stelle der in Fig. 3 gezeichneten Kurve a liegt.

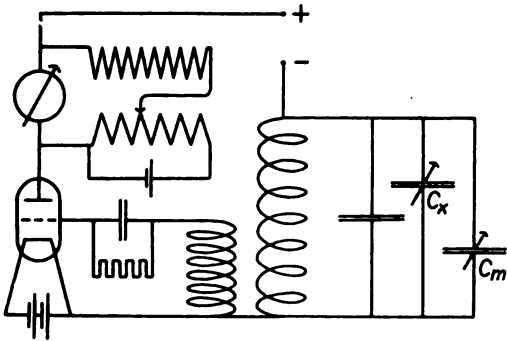


Fig. 4.

neten Kurve a liegt. Dann wird durch Anlegen der Gegenspannung der Anodenstrom kompensiert und der bisher erforderliche Nebenschluß zum Galvanometer abgeschaltet. Die Anordnung ist damit für die Messung kleiner Kapazitätsänderungen eingestellt.

Läßt man den zu beobachtenden Kondensator in der gewollten Weise sich ändern, so zeigt das Galvanometer einen Strom an, der durch entsprechende Nachstellung des Meßkondensators wieder auf Null gebracht wird. Die dazu erforderliche Nachstellung des Meßkondensators ist, abgesehen vom Vorzeichen, gleich der zu messenden Kapazitätsänderung.

Die Kurve, welche die Abhängigkeit des Anodenstromes von der Kapazität im Schwingungskreis angibt, soll eine möglichst große Steilheit aufweisen, um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erzielen.

In der Anordnung fand Verwendung eine Wolframröhre von Telefunken, die alte RE 16; der Schwingungskreis enthielt eine Selbstinduktion von $L = 3,01 \cdot 10^{-4}$ cm und einer Eigenkapazität von 6,5 cm, sowie einen Drehkondensator von 15 cm Anfangs- und 250 cm Endkapazität. Diesem parallel geschaltet war ein Meßkondensator, der über einen Bereich von etwa 4,2 bis 5,2 cm zu verändern war, er ist in Abschnitt VI beschrieben.

Für diese Verhältnisse wurde untersucht die Abhängigkeit der Steilheit der Anodenstromkurve (S gemessen in 10^{-6} Ampere für eine Kapazitätsänderung von 0,1 cm) einmal von der Größe des Ableitwiderstandes bei verschiedenen Gitterkondensatoren, dann von dem Wert des

Gitterkondensators bei verschiedenen Ableitwiderständen. Ein Gitterkondensator von 100 cm und ein Ableitwiderstand von 0,5 Megohm ergaben die größte Steilheit von $S = 26 \cdot 10^{-6}$ Ampere für eine Kapazitätsänderung von 0,1 cm.

Zur Einstellung auf den Arbeitspunkt, der diese größte Steilheit ergab, war eine Kapazität von 58,2 cm erforderlich, das ergibt bei einer Spulenkapazität von 6,5 cm eine Gesamtkapazität von 64,7 cm. Die Wellenlänge betrug in diesem Falle etwa 95 m.

Das Galvanometer hatte eine Empfindlichkeit von $2,2 \cdot 10^{-7}$ Ampere pro Skalenteil, dabei ließ sich die Nulleinstellung noch etwa 5 Minuten konstant halten. Die Sicherheit der Einstellung wurde in folgender Weise geprüft: Nachdem der Anodenstrom für den Arbeitspunkt kompensiert war, wurde der Meßkondensator um einen bestimmten Betrag verändert, nach etwa 10 Sekunden auf den alten Wert zurückgebracht und die nunmehrige Einstellung des Galvanometers abgelesen. Eine solche Beobachtungsreihe ist in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben.

Änderung des Meßkondensators in cm	Ausschlag des Galvanometers nach Zurückdrehen des Kondensators in Nullstellung
0,015	0,0 + 0,1 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0
0,033	- 0,1 0,0 0,0 0,0 + 0,1 0,0 0,0

Diese Reihe ist typisch für alle so durchgeführten Beobachtungen. Rund 20 Proz. der Einstellungen ergeben eine Abweichung um 0,1 Skalenteil vom Nullpunkt, wobei aber keine Richtung ausgezeichnet ist, wie es nach diesem Beispiel den Anschein haben könnte.

Diese Abweichungen müssen nicht notwendigerweise auf störende Schwankungen in der Meßanordnung zurückgeführt werden, geringe Ungenauigkeiten in der Einstellung können ebenso gut die Ursache bilden, wenn auch diese Einstellung mit der größten Sorgfalt vorgenommen wurde. Deshalb erscheint es nicht ungerechtfertigt, bei einer Messung die Einstellung auf Zehntel Skalenteile genau vorzunehmen, vor allem in den doch meist vorliegenden Fällen, wo die Möglichkeit besteht, eine Messung mehrere Male durchzuführen und aus der Wiederholung das Ergebnis als Mittelwert zu gewinnen.

Bei der Empfindlichkeit des Galvanometers von $2,2 \cdot 10^{-7}$ Ampere pro Skalenteil wäre demgemäß der Anodenstrom mit einer Genauigkeit von $2,2 \cdot 10^{-8}$ Ampere einzustellen, dem entspricht aber nach den oben angegebenen Werten eine Kapazitätsänderung von $8,5 \cdot 10^{-5}$ cm und bei einer Gesamtkapazität von 64,7 cm eine relative Empfindlichkeit der Anordnung für Kapazitätsmessungen von $1,3 \cdot 10^{-6}$.

Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit gelang nicht. Eine genauere Messung des Anodenstromes erwies sich als wertlos, da bei nur geringer Empfindlichkeitssteigerung kurzzeitige unregelmäßige Schwankungen von der Größenordnung 10^{-8} Ampere festzustellen waren, die spontanen Änderungen in der Röhre zuzuschreiben sind. Mit einer besonders ausgewählten Röhre wäre eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit durchaus möglich.

Bei der angegebenen Empfindlichkeit blieb eine willkürlich gewählte Einstellung auf die Dauer von 4 bis 5 Minuten konstant. Ist man gezwungen, eine länger dauernde Messung vorzunehmen, so muß auf diese höchste Empfindlichkeit verzichtet werden. Wird dann die Einstellung nur mit der halben Genauigkeit vorgenommen, so bleibt die Empfindlichkeit immer noch rund $2,5 \cdot 10^{-6}$, dabei läßt sich eine Einstellung auf die Dauer von 12 bis 15 Minuten konstant halten.

VI. Allgemeine Bemerkungen.

Wie bei allen Röhrenmessungen ist auch bei den angeführten Methoden sorgfältig darauf zu achten, daß Schwankungen der Betriebsspannungen und kapazitive oder induktive Beeinflussung der Apparatur von außen her vermieden wird. Bei den angestellten Beobachtungen wurde der Weg gewählt, die umgebenden geerdeten Kästen ziemlich groß zu bauen, so daß der Abstand von der eigentlichen Apparatur in jeder Richtung groß war. Die Montage der einzelnen Teile erfolgte an einer Mittelwand der Kästen, von der aus Hartgummistangen durch die vordere Kastenwand herausgeführt waren und die Bedienung ermöglichten.

Vor Beginn der Messungen muß die Anordnung eine Zeitlang im Betriebszustand eingeschaltet gewesen sein, damit sich ein Gleichgewichtszustand, besonders hinsichtlich der Temperaturverteilung im Innern der Kästen einstellen kann. Dazu erwies sich eine Zeit von mindestens einer halben Stunde als erforderlich.

Für den Ausgleich der zu beobachtenden Kapazitätsänderungen wurden zwei verschiedene Meßkondensatoren benutzt. Der erste war ein Zweiplatten-Luftkondensator, in dessen Luftzwischenraum eine Glasplatte meßbar eingeschoben werden konnte. Dem noch sicher ablesbaren Vorschub um $\frac{1}{100}$ mm entsprach eine Kapazitätsänderung von 0,00135 cm.

Später fand eine Reihenschaltung eines festen Kondensators von nur wenigen Zentimeter Kapazität mit einem normalen Drehkondensator Verwendung. Die Kapazität dieser Anordnung in Abhängigkeit von der Einstellung des Drehkondensators zeigt allerdings einen für Meß-

zwecke sehr ungünstigen Verlauf, wie Kurve *a* in Fig. 5 zeigt. Der untere stark abfallende Teil der Kurve läßt sich aber leicht unterdrücken, wenn man dem Drehkondensator durch Parallelschalten eines festen Kondensators eine genügend hohe Anfangskapazität gibt. In einer Zusammenstellung z. B. hatte der Drehkondensator (Nieren-

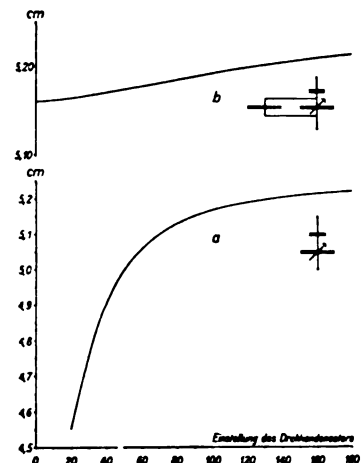


Fig. 5.

platten) 15 cm Anfangs- und 530 cm Endkapazität, ihm parallel lag ein Luftblockkondensator von 300 cm und in Reihe mit dieser Anordnung ein Zweiplattenluftkondensator von 5,250 cm Kapazität. Die Eichkurve dieser Zusammenstellung zeigt Kurve *b* in Fig. 5, sie weicht von einer geraden Linie nur wenig ab. Im Durchschnitt entspricht einer Verdrehung um 1 Grad des Drehkondensators eine Kapazitätsänderung der Gesamtanordnung um 0,0003 cm.

Zusammenfassung: Es werden verschiedene neue Kapazitätsmeßmethoden für sehr kleine Kapazitätsänderungen angegeben, von denen besonders die in Abschnitt V beschriebene sich durch größte Einfachheit und hohe Empfindlichkeit auszeichnet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Herweg im Institut für Hochfrequenzphysik der technischen Hochschule Hannover ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Herweg für das Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, herzlich danken.

(Eingegangen 15. März 1930.)

Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Wismut und Antimon.

Neue Terme in den Bogenspektren beider Elemente.

Von Florencio Charola.

1. Einleitung.

Bekanntlich erleichtert das Studium der Absorptionsspektren der Metaldämpfe die Kenntnis der Spektralserien der Elemente, obschon von den Linien, die das Emissionsspektrum darstellen, zunächst in Absorption jene erscheinen müssen, deren Anfangsniveau derart ist, daß die Zahl der Atome, welche jenes aussenden, groß bei der verwendeten Temperatur ist, und somit also zuerst die Linien erscheinen, die ihren Ursprung in dem tiefsten Niveau haben und danach erst diejenigen der folgenden Niveaus, wobei vorausgesetzt ist, daß bei der verwendeten Temperatur eine genügend große Zahl angeregter Atome vorhanden ist.

Die Beziehung der Zahl der angeregten Atome zur Gesamtzahl aller Atome $\frac{N'}{N}$ ist durch die folgende Formel gegeben:

$$\frac{N'}{N} = I^{-\frac{E}{RT}}.$$

In vorliegender Arbeit haben wir die Absorptionsspektren von Wismut und Antimon untersucht, indem wir die Wirkung der Temperaturerhöhung auf die Struktur genannter Elemente beobachtet und schließlich neue Terme des Bogenspektrums dieser Elemente bestimmt haben, was uns gestattet, bis heute unklassifizierte Linien zu klassifizieren.

2. Experimentelle Resultate.

a) Versuchstechnik. Als Lichtquelle wurde der Wolframfunken unter Wasser verwendet, wie es R. G. Loyarte und A. T. Williams (1) in früheren Arbeiten angegeben haben. Als Erwärmungssystem diente der Ruer-Blochsche Kurzschlußofen mit Kohlewiderstand, wie er von Fonseca (2) beschrieben und von oben genannten Autoren modifiziert wurde (3).

Der verwendete Spektrograph ist das Hilgersche Modell E/4. Die benutzten Platten sind panchromatische Ilford Rapid Process und Schumann-Platten. b) Experimentelle Daten. Die Absorptionsspektren von Wismut und Antimon wurden von Hulburt untersucht (4) und zwar mit Unterwasser-Funken. Er erhielt für Wismut als Absorptionslinien die gleichen, die im Bogen umgekehrt erscheinen und für das Antimon die entsprechenden aber außerdem noch sieben neue Linien.

Narayan und Rao (5) beobachteten beim Wismut in Absorption die Linie 3067 und zwei Bandenspektren, eines zwischen 2600 und 2900 und das andere zwischen 6500 und 4500. Beim Antimon finden sie Absorptionslinien bei 2305 und 2250 und Banden zwischen 2305 und 2250 und zwischen 2830 und 3000.

Frayne und Smith (6) einerseits und Zumstein (7) andererseits untersuchen die Absorptionsspektren der beiden Metalle, indem sie eine Kohleröhre vermittelt eines Sauerstoff-Azetylen-Gebläses erwärmen. Die ersten Autoren machen keine Temperaturangaben; Zumstein versichert, im Falle des Wismuts eine Temperatur von ungefähr 1600° und im Falle des Antimons eine solche von 1400° erreicht zu haben. Da nun Frayne und Smith eine geringere Zahl von Linien erhalten haben als Zumstein, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die von diesen Autoren verwendete Temperatur geringer gewesen ist.

Ruark, Mohler, Foote und Chenault (8) beobachten in Absorption die gleichen Linien wie Frayne, dagegen nicht die Absorptionsbanden. Beim Antimon allein beobachten sie auch Absorptionsbanden. Die Temperatur, bei der das Spektrum aufgenommen wurde, ist aber auch nicht angegeben.

Grottrian (9) beobachtet die Linie 3067 für Wismut und Banden nur beim Antimon.

Die Tabellen VII und VIII enthalten die vollständigen Bogenspektren des Wismuts und Antimons. In den einzelnen Kolonnen sind die Wellenlängen in internationalen Ångströmeinheiten angegeben, die Frequenz im Vakuum, die Klassifikation nach McLennan und McLay (10), Toshniwall (11) und dem Autor. In den übrigen Kolonnen bedeutet das Zeichen +, daß die Linien in Absorption von den Autoren Grottrian (G), Narayan und Rao (N), Frayne (F), Ruark, Mohler usw. (R), Zumstein (Z) und dem Autor (Ch) für das Element Wismut beobachtet wurden. In der Kolonne „Beobachtungen“ bedeutet der Buchstabe M: von McLennan klassifizierte Linie, und die Buchstaben T und G: von Toshniwall beziehungsweise dem Autor klassifizierte Linien.

Die von uns angegebenen Resultate entsprechen den Absorptionsspektren, welche bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden. Diese schwankten zwischen 800 und 2000° C. Die Ofentemperatur hängt nach dem Jouleschen Gesetz von dem Strom und dem Kohlewiderstand ab, welcher letzterer mit der Zeit wegen der Abnahme der Dicke der Wände zunahm.

Beim Wismut beobachten wir die Linien 2228, 2230, 2276 und 3067, außerdem ein Bandenspektrum, das bis zum Rot hineinreicht, zwischen 2672 und 2874 ÅE, und innerhalb dessen un-

gefähr 19 Bandenköpfe zu zählen sind, deren λ sich wir folgt bestimmt.

Tabelle I.

λ	λ	λ
2670,0	2730,0	2799,8
2681,5	2732,6	2813,0
2693,2	2745,0	2828,2
2701,9	2759,6	2842,9
2712,0	2772,7	2855,9
2722,0	2785,0	

In dem Maße, wie die Temperatur anstieg, vergrößerte sich auch die Dampfdichte und damit die Lichtabsorption.

Ähnliches gilt für das Antimon, in dessen Absorptionsspektrum man eine Bande ungefähr bei 2200 ÅE beobachtet, die sich bis zum Rot ausdehnt, wenn die Temperatur zunimmt. Ein weiteres Spektrum tritt auf, wenn die Temperatur auf 2800 bis 3000° steigt.

Vor der Aufnahme der Spektren der Metaldämpfe wurden einige Platten bei leerem Ofen, aber bei verschiedenen Temperaturen desselben belichtet. Wir konnten danach einige Absorptionslinien feststellen, die aber mit steigender Dauer der Heizung des Ofens schwächer wurden, auch an Zahl abnahmen, aber nie ganz verschwanden. Selbstverständlich wurden diese Linien bei den Spektren der Metaldämpfe nicht berücksichtigt.

3. Struktur der Spektren von Wismut und Antimon.

a) Anwendung der Hundschen Theorie. Da die Konfigurationen der Elektronen beider Elemente analog sind, so gelten für sie auch dieselben Terme, wenn man die Hundsche Theorie anwendet (12).

Wir geben zunächst die möglichen Konfigurationen der Elektronen genannter Metalle und die daraus folgenden Terme an.

Tabelle II.

Elektronen				Terme							
a) ns^2	np^3			$4S_2$	$2D_{23}$	$2P'_{12}$					
b) ns^2	np^2	$(n+1)$	s	$4P_{123}$	$2P'_{12}$	$2D'_{23}$					
c) ns^2	np^2	nd		$4F_{2345}$	$4D'_{1234}$	$4P_{123}$	$2G'_{45}$	$2F_{24}$	$2D'_{23}$	$2S'_{11}$	$2P_{12}$
d) ns^2	np^2	$(n+1)$	p	$4D_{1234}$	$4P'_{123}$	$4S_2$	$2F'_{34}$	$2D_{23}$	$2P'_{12}$	$2S'_{11}$	

In den Tabellen III und IV für Wismut und Antimon befinden sich in der ersten Kolonne die Konfigurationen der Elektronen. In der zweiten Kolonne befinden sich die Quantenzahlen r, l, j der Terme, die aus jenen Konfigurationen hervorgehen, und die entsprechenden numerischen Werte befinden sich schließlich in der dritten Kolonne.

Tabelle III.
Wismut-Terme.

Elektronen	r, j, l	Numerische Werte
$6s^2 6p^3$	$4S_2$	0
..	$2D_2$	11418,3
..	$2D_3$	15436,5
..	$2P'_{11}$	21650,0
..	$2P'_{22}$	33164,5
$6s^2 6p^2 7s^1$	$4P_1$	32588,0
..	$4P_2$	43911,7
..	$4P_3$	48480,0
..	$2P_1$	45915,0
..	$2P_2$	51018,3

b) Neue Wismut-Terme. In der Tabelle V geben wir eine Übersicht der neuen Terme, welche wir gefunden haben und die uns gestatten,

Tabelle IV.

Elektronen	r, j, l	Numerische Werte
$5s^2 5p^3$	$4S_2$	0
..	$2D_2$	8511,9
..	$2D_3$	9853,5
..	$2P'_{11}$	16394,4
..	$2P'_{22}$	18463,2
$5s^2 5p^2 6s^1$	$4P_1$	43248,5
..	$4P_2$	45944,5
..	$4P_3$	48331,9
..	$2P_1$	46992,1
..	$2P_2$	49392,1

die Linien zu klassifizieren, die in den Tabellen angegeben sind.

Die mit Sternchen bezeichneten Terme wurden bereits von G. R. Toshniwall (13) und die mit + bezeichneten von McLennan und McLay (14) angegeben.

In dem gleichen Schema ist auch der wahrscheinliche Wert des azimutalen Quants angegeben, wobei das Auswahlgesetz besagter Quantenzahlen in Berücksichtigung gezogen ist. So ist z. B. der mit P'_1 bezeichnete Term wahrscheinlich P_2 , da er gebildet ist aus einem Term $4S_2$ mit einem $2D_2$ und einem $2P'_{11}$. Das interne Quant kann nicht 2 sein wegen des Auswahlgesetzes der internen Quantenzahlen.

Tabelle V.

Provisorische Bezeichnung	Wahrscheinliche Werte von l und j	Numerische Werte
X_1	P_2	37095,80
X_2	$P_2 \text{ o } P_1$	40847,61
X_3 (*)	P_2	44816,0
X_4 (*)	P_2	44864,0
X_5 (*)	P_3	47371,0
X_6	$P_2 \text{ o } D'_2$	48024,0
X_7	$P_2 \text{ o } D'_2$	48882,0
X_8 (*)	$P \text{ o } D'_2$	49459,0
X_9	D'_2	49993,72
X_{10}	$D \text{ o } P$	50133,99
X_{11}	$P'_2 \text{ o } P'_3$	51156,0
X_{12} (*)		51163,0
X_{13}	$D_2 \text{ o } D_3$	51385,67
X_{14} (*)		52252,0
X_{15}	$P'_3 \text{ o } P'_2$	52500,60
X_{16}	$D_{23} \text{ o } F_{23}$	53877,54
X_{17} (*)		53975,0
X_{18}	$D'_2 \text{ o } D'_3$	54152,37
X_{19}	D'_1	54253,8
X_{20}	P_2	56282,78
X_{21}	$D'_{1,2} \text{ o } D'_3$	56364,16
X_{22} (*)	D'_2	56568,60
X_{23} (*)	$D_2, D_3, F_2 \text{ o } F_3$	57057,93
X_{24} (*)	D_2	58272,05
X_{25}	D_2	60382,36
X_{26} (*)		64019,0
X_{27} (*)		66102,0

(*) Bereits von Toshniwall gefundene Terme.

c) Neue Antimon-Terme. In der Tabelle VI geben wir eine Übersicht der neuen von uns gefundenen Terme, die dem Bogenspektrum des

Tabelle VI.

Provisorische Bezeichnung	Wahrscheinliche Werte von l und j	Numerische Werte
X_1	F_3	25611,93
X_2	P_2	25962,24
X_3	F_3	26030,0
X_4	F_3	33300,47
X_5	D	33500,0
X_6	D	33707,10
X_7	$P_2 \text{ o } P_3$	35903,0
X_8	P_2	44919,0
X_9	D_2	50250,0
X_{10}	D_2	51458,0
X_{11}	D_3	53198,0
X_{12}	$P_2 \text{ o } P_3$	53442,0
X_{13}	P_2	53527,0
X_{14}	D	54870,0
X_{15}	P_2	55117,0
X_{16}	D_2	55232,0
X_{17}	D_2	55720,0
X_{18}	D_2	56151,0
X_{19}	D_2	56607,0
X_{20}	S_2	56732,0
X_{21}	F	56843,0
X_{22}	$S_1 \text{ o } S_2$	57590,0
X_{23}	D	58745,0
X_{24}	D	61385,0
X_{25}	D	61809,0

Antimons entsprechen. Die daraus abgeleiteten Linien befinden sich in der Tabelle VII.

Wie beim Wismut befinden sich in der ersten Kolonne die provisorische Bezeichnung, in der zweiten die wahrscheinlichen Werte der azimutalen und internen Quanten und in der dritten die numerischen Werte.

4. Besprechung der Resultate.

Um die Absorptionsspektren des Wismuts und Antimons zu erhalten, mußten wir Spektrogramme bei verschiedenen Temperaturen aufnehmen, um zu verhindern, daß die Bandenspektren die Absorptionslinien verdeckten.

Wie man aus Tabelle I ersehen kann, rühren alle beobachteten Absorptionslinien des Wismuts aus dem tiefen Term $^4S_2$ her, was mit der Theorie übereinstimmt; folglich entspricht dem folgenden Niveau $^2D_2$ der Wert 11418,3.

Die Anwendung der Formel $\frac{N'}{N} = I^{-\frac{E}{RT}}$ auf das Niveau $^2D_2$ und die Temperatur von 1000° C besagt, daß ein einziges Atom von je 333 333 sich in diesem Niveau befinden muß. Bei der Temperatur von 1800° (absolut) ist der Wert $\frac{N'}{N} = \frac{1}{10\,000}$. Beide Resultate lassen es verständlich erscheinen, warum in Absorption nur Linien des tiefsten Niveaus erscheinen, obgleich Wismutdämpfe, die sich bei 1800° (absolut) bilden, so dicht sind, daß eine starke Lichtabsorption eintritt, und daher die Linien, die aus dem Niveau $^2D_2$ herrühren und nur mit schwacher Intensität auftreten, überhaupt nicht beobachtet werden können.

Für das Antimon sind die Werte von $\frac{N'}{N}$ bei einer Temperatur von 2300° (absolut) und für die verschiedenen Niveaus die folgenden:

Niveau $^2D_2 = \frac{N'}{N} = \frac{1}{200}$

Niveau $^2D_3 = \frac{N'}{N} = \frac{1}{500}$

Niveau $^2P'_1 = \frac{N'}{N} = \frac{1}{25000}$

Diese Resultate stimmen mit den experimentell erhaltenen überein und mit der Klassifikation der Linien vermittelt der von uns gefundenen Terme, mit Ausnahme der Linie 2306, die sich aus $^2P_2 - X_{26}$ ableiten läßt. Dies ist wenig wahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß bei dem gegebenen hohen Wert des Terms 18463,2 sich nur ein Atom von je 100000 in besagtem Niveau bei der angegebenen Temperatur befinden kann.

Zusammenstellung der klassifizierten Linien in den Bogenspektren von *Bi* und *Sb*.

Tabelle VII.

Wismut.

λ I. A.	$p_{\text{in vacuo}}$	<i>I</i>	Klassifikation	Absorptionsresultate						Beob- achtungen
				<i>G.</i>	<i>N.</i>	<i>F.</i>	<i>R.</i>	<i>Z.</i>	<i>Ch.</i>	
2061,73	48487,38	8 <i>R</i>	$^4S_2 - ^4P_3$					+		<i>M</i>
2110,263	47372,39	8 <i>R</i>	$^4S_2 - X_5$					+		<i>T</i>
2133,624	46853,75	7 <i>R</i>	$^2D_2 - X_{24}$							<i>T</i>
2134,308	46838,73	8 <i>R</i>								
2152,914	46434,01	7 <i>R</i>								
2153,532	46420,30	4 <i>R</i>								
2156,949	46347,16	9 <i>R</i>								
2164,098	46194,08	4 <i>R</i>								
2176,618	45928,37	6 <i>R</i>	$^4S_2 - ^2P_1$					+		<i>M</i>
2189,586	45656,41	6 <i>R</i>	$^2D_2 - X_{23}$							<i>T</i>
2203,12	45396,57	4 <i>u</i>								
2214,121	45150,54	3	$^2D_2 - X_{22}$							<i>T</i>
2224,205	44945,86	2	$^2D_2 - X_{21}$							<i>C</i>
2228,240	44864,48	6 <i>R</i>	$^4S_2 - X_4$			+	+	+	+	<i>T</i>
2230,626	44816,49	8 <i>R</i>	$^4S_2 - X_3$			+	+	+	+	<i>T</i>
2276,578	43911,97	5 <i>R</i>	$^4S_2 - ^4P_2$			+	+	+	+	<i>M</i>
2281,345	43820,23	1 <i>u</i>								
2309,3	43289,82	4 <i>U</i>								
2328,24	42938,70	2 <i>u</i>								
2333,795	42835,50	3	$^2D_3 - X_{19}$							<i>C</i>
2354,481	42459,20	1	$^2D_2 - X_{18}$							<i>C</i>
2369,174	42195,90	1								
2400,896	41638,43	8 <i>R</i>	$^2D_3 - X_{23}$							<i>T</i>
2409,62	41487,69	2 <i>u</i>								
2430,454	41132,09	2 <i>u</i>	$^2D_3 - X_{22}$							<i>T</i>
2433,4	41082,29	3 <i>U</i>	$^2D_2 - X_{15}$							<i>C</i>
2448,057	40836,35	4	$^4S_2 - X_2$							<i>C</i>
2489,4	40158,21	5 <i>U</i>								
2499,295	39999,23	2								
2515,686	39738,63	6 <i>R</i>	$^2D_2 - X_{11}$							<i>C</i>
2524,520	39599,58	7 <i>R</i>	$^2D_2 - ^2P_2$							<i>M</i>
2532,5	39474,81	2 <i>U</i>								
2582,148	38715,87	1	$^2D_2 - X_{10}$							<i>C</i>
2594,028	38538,57	1								
2600,61	38441,04	0	$^2D_3 - X_{16}$							<i>C</i>
2627,928	38041,46	8 <i>R</i>	$^2D_2 - X_8$							<i>T</i>
2696,763	37070,51	6 <i>R</i>	$^2D_2 - ^4P_3$							<i>M</i>
2730,505	36612,44	5 <i>R</i>	$^2D_2 - X_6$							<i>C</i>
2780,528	35953,81	7 <i>R</i>	$^2D_2 - X_5$							<i>T</i>
2798,698	35720,39	2	$^2D_2 - X_{11}$							<i>C</i>
2809,625	35581,48	8 <i>R</i>	$^2D_3 - ^2P_2$							<i>M</i>
2863,754	34908,97	3	$^2P_1 - X_{22}$							<i>T</i>
2883,81	34666,21	1 <i>u</i>								
2892,905	34557,22	1 <i>u</i>	$^2D_3 - X_1$							<i>C</i>
2897,982	34496,69	10 <i>R</i>	$^2D_2 - ^2P_1$							<i>M</i>
2938,310	34023,25	10 <i>R</i>								
2944,28	33954,26	0	$^2D_3 - X_8$							<i>T</i>
2989,045	33445,77	9 <i>R</i>	$^2D_2 - X_4$							<i>T</i>
2993,344	33397,74	9 <i>R</i>	$^2D_2 - X_3$							<i>T</i>
3024,646	33052,13	8 <i>R</i>	$^2D_3 - ^4P_3$							<i>M</i>
3034,908	32940,37	3 <i>R</i>								
3067,732	32587,93	9 <i>R</i>	$^4S_2 - ^4P_1$	+	+	+	+	+	+	<i>M</i>
3076,672	32493,24	3	$^2D_2 - ^4P_2$							<i>M</i>
3397,208	29427,52	5 <i>R</i>	$^2D_2 - X_2$							<i>C</i>
3405,234	29358,17	2 <i>R</i>	$^2P_1 - ^2P_2$							<i>M</i>
3510,853	28474,99	6 <i>R</i>	$^2D_3 - ^4P_2$							<i>M</i>
3506,108	27799,94	3 <i>R</i>	$^2P_1 - X_8$							<i>T</i>
3775,745	26477,35	1								
3887,935	25713,34	2	$^2P_1 - X_5$							<i>T</i>
3888,224	25711,42	2								
3912,895	25549,32	1								

Tabelle VII. (Fortsetzung.)

λ I. A.	$\nu_{\text{in vacuo}}$	I	Klassifikation	Absorptionsresultate						Beobachtungen
				G.	N.	F.	R.	Z.	Ch.	
4121,518	24256,09	5	$2P'_1 - 2P_1$							M
4121,843	24254,17	5								
4220,49	23499,86	1								
4254,152	23687,28	1								
4308,173	23205,19	4	$2P'_2 - X_{21}$							C
4308,532	23203,26	4	$2P'_1 - X_4$							C
4492,605	22252,58	1	$2P_1 - 4P_2$							M
4492,970	22250,77	1								
4615,153	21661,58	1	$2D_3 - X_1$							C
4615,589	21659,66	1u								
4692,32	21305,48	1u								
4722,190	21170,71	10								
4722,542	22169,13	10	$2D_2 - 4P_1$							M
4722,831	21167,84	10								
4733,776	21118,90	2r								
5209,3	19191,11	1u	$2P_1 - X_2$							C
5297,836	18870,39	1u								
5486,6	18221,17	1u	$2P'_2 - X_{13}$							C
5508,9	18147,42	1u								
5552,234	18005,78	7r								
5599,41	17854,08	3	$2P'_2 - 2P_2$							M
5718,81	17481,32	2								
5742,585	17411,97	3r	$4P_1 - X_9$							C
6134,860	16295,79	2	$4P'_1 - X_7$							C
6184,99	16163,71	2C								
6364,75	15707,20	1u								
6475,73	15438,02	3								
6476,24	15436,80	3	$4P'_1 - X_6$							C

Tabelle VIII.
Antimon.

λ I. A.	$\nu_{\text{in vacuo}}$	I	Klassifikation	Absorptionsresultate						Beobachtungen
				G.	N.	F.	H.	Z.	Ch.	
2023,86								+		
2068,38	48331,51	2	$4S_2 - 4P_3$					+		M
2079,63	48070,09	1								
2098,47	47638,57	2	$2D_2 - X_{18}$							C
2117,28	47215,41	2	$2D_2 - X_{17}$							C
2127,46	46989,95	3	$4P_2 - 2P_1$				+	+		M
2137,11	46777,35	3								
2139,76	46719,43	3	$2D_2 - X_{16}$				+			C
2141,76	46675,81	3					+			
2145,04	46604,41	3	$2D_2 - X_{15}$				+			C
2158,97	46303,78	4	$2D_3 - X_{18}$							
2175,88	45943,98	5	$4S_2 - 4P_2$					+		M
2179,26	45872,72	4R	$2D_3 - X_{17}$							C
2201,39	45411,63	3	$2P'_1 - X_{25}$							C
2203,03	45377,82	2	$2D_3 - X_{16}$							C
2208,52	45265,03	3	$2D_3 - X_{15}$				+		+	C
2212,48	45184,03	1								
2220,81	45014,56	2	$2D_2 - X_{13}$				+		+	C
2222,05	44989,45	2								
2225,00	44929,80	2	$2D_2 - X_{12}$				+		+	C
2262,54	44184,41	3								
2289,01	43673,51	3	$2D_3 - X_{13}$							C
2293,47	43588,59	4	$2D_3 - X_{12}$							C
2306,48	43342,74	4	$2P'_2 - X_{25}$		+				+	C
2311,50	43248,63	6R	$4S_2 - 4P_1$		+			+	-	C
2329,09	42922,03	2								
2352,20	42500,37	2								

Tabelle VIII. (Fortsetzung.)

λ I. A.	ν in vacuo	I	Klassifikation	Absorptionsresultate					Beob- achtungen
				G.	N.	F.	H.	Z.	Ch.
2360,50	42350,94	3	$2P'_1 - X_{23}$						C
2373,65	42116,34	4							
2383,626	41940,09	4							
2395,215	41737,18	2	$2D_2 - X_9$						C
2422,149	41290,15	3							
2426,363	41201,43	4	$2P'_1 - X_{22}$						C
2445,531	40878,52	4	$2D_2 - 2P'_2$						M
2474,585	40398,61	4	$2D_3 - X_9$						C
2478,339	40337,42	2	$2P'_1 - X_{20}$						C
2480,453	40303,05	3	$2P'_1 - X_{19}$						C
2481,752	40281,95	3	$2P'_1 - X_{23}$						C
2510,544	39820,02	3	$2D_2 - 4P'_3$						M
2514,565	39756,34	2	$2P'_1 - X_{18}$						C
2528,541	39536,62	6R	$2D_3 - 2P'_2$						M
2554,650	39132,57	3	$2P'_2 - X_{22}$						C
2574,088	38837,09	4	$2P'_1 - X_{16}$						C
2598,079	38478,49	6R	$2D_2 - 2P'_1$						M
			$2D_3 - 4P'_3$						M
2612,315	38268,80	4	$2P'_2 - X_{20}$						C
2614,199	38241,23	1	$2P'_2 - X_{19}$						C
2614,694	38233,94	2							
2652,608	37687,54	4	$2P'_2 - X_{18}$						C
2670,657	37432,86	5R	$2D_2 - 4P'_2$						M
2682,764	37263,94	4	$2P'_2 - X_{17}$						C
2692,272	37132,34	3	$2P'_1 - X_{13}$						C
			$2D_3 - 2P'_4$						M
2718,910	36768,57	4	$2P'_2 - X_{16}$						C
2727,222	36656,51	3	$2P'_2 - X_{15}$						C
2769,939	36091,24	5R	$2D_3 - 4P'_2$		+				M
2851,115	35063,72	2	$2P'_2 - X_{13}$						C
			$2D_3 - X_8$						C
2877,919	34737,16	5R	$2D_2 - 4P'_1$						M
			$2P'_2 - X_{11}$						C
3029,824	32995,64	4R	$2P'_1 - 2P'_2$						M
			$2P'_2 - X_{10}$						C
3232,537	30926,55	4R	$2P'_2 - 2P'_2$						M
3267,497	30595,67	4R	$2P'_1 - 2P'_1$						M
3383,150	29559,80	3	$2P'_1 - 4P'_2$						M
3504,451	28526,53	2	$2P'_1 - 4P'_2$						M
3637,830	27481,11	3	$2P'_1 - 4P'_1$						M
3722,787	26853,99	3	$2P'_2 - 4P'_1$						M
4033,562	24785,01	3							
5490,331	18208,79	1							
5556,084	17993,31	2							
5567,963	17954,92	1							
5599,762	17852,96	1							
5602,113	17845,47	2							
5632,002	17750,76	4							
5660,778	17660,53	1							
5691,071	17566,52	2							
5700,29	17538,11	0	$2P_2 - X_7$						C
5707,494	17515,97	2	$2D_2 - X_3$						C
5730,314	17446,22	2	$2D_2 - X_2$						C
5774,551	17312,57	3	$2P_1 - X_6$						C
5782,150	17289,82	3							
5813,97	17195,19	0							
5844,72	17104,73	0	$2P_1 - X_5$						C
			$2D_2 - X_1$						C
5912,160	16909,62	2	$2P_1 - X_4$						C
6081,14	16439,74	0							
6097,633	16395,27	3							
6112,70	16354,87	0							
6178,61	16180,40	0	$2D_3 - X_3$						C
6204,51	16112,86	0	$2D_3 - X_2$						C
6332,220	15787,92	3							

Tabelle VIII. (Fortsetzung.)

λ I. A.	$\nu_{\text{in vacuo}}$	I	Klassifikation	Absorptionsresultate						Beobachtungen
				G.	N.	F.	H.	Z.	Ch.	
6345,955	15753,72	2	$^2D_3 - X_1$							C
6388,324	15649,24	2								
6392,175	15639,83	3								
6405,406	15607,52	2								
6505,404	15367,60	1	$^2P_2 - X_6$							C
6558,150	15244,00	3								
6564,052	15230,25	3								
6611,411	15121,20	3								
6648,134	15037,67	2	$^2P_2 - X_5$							C

5. Schlußfolgerungen.

1. Wir haben das Absorptionsspektrum des Wismuts und Antimons mittelst des elektrischen Ofens untersucht, und zwar bei Temperaturen, die für Wismut zwischen 800 und 1500° C und für Antimon zwischen 1000 und 2300° C lagen. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines optischen Pyrometers festgestellt.

2. Unsere Resultate stimmen in bezug auf die erwähnten Spektren mit denjenigen von Narayan und Rao für Antimon und mit denjenigen von Ruark, Mohler, Foote und Chenault und Narayan und Rao für Antimon überein.

3. Die Anwendung der Gleichung $\frac{N'}{N} = I^{-\frac{E}{R\tau}}$ gibt Resultate, die mit den experimentellen übereinstimmen, obschon, da die Zahl der angeregten Atome beim Wismut ziemlich klein ist, allein die Linien in Absorption erscheinen, die dem tiefsten Niveau ^4S entsprechen. Beim Antimon werden außerdem einige Linien beobachtet, die von den ^2D folgenden Niveaus herrühren. Diese Folgerungen sind in voller Übereinstimmung mit der Theorie von Hund.

4. Wir konnten 17 neue Terme des Bogenspektrums des Wismuts aufstellen, außer den bereits von G. R. Toshniwall und McLennan und McLay gefundenen. Beim Bogenspektrum des Antimons haben wir 25 neue Terme festgestellt. Für einige der Terme beider Spektren haben wir die wahrscheinlichsten azimutalen und internen Quantenzahlen in Übereinstimmung mit dem Auswahlprinzip angegeben.

Mit Hilfe der aufgefundenen Terme wurden viele Linien des Bogenspektrums beider Metalle klassifiziert.

Ich möchte die Arbeit nicht beschließen, ohne meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. A. T. Williams für Belehrungen und Ratschläge zu danken, ebenso für die Anregung zu dieser Arbeit.

Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. R. G. Loyarte für seine freundlichen Ratschläge und Anweisungen.

Literatur.

- 1) R. G. Loyarte und A. T. Williams, Contribución al Estudio de las Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad Nacional de La Plata **4**, p. 235, 1928.
- 2) A. Fonseca, Contribución usw. **2**, p. 175, 1918.
- 3) R. G. Loyarte und A. T. Williams, Contribución usw. **4**, p. 485, 1928 und Physik. Zeitschr. **30**, p. 69, 1929.
- 4) R. O. Hulburt, Physic. Review **24**, p. 29 ff., 1924.
- 5) A. L. Narayan und K. L. Rao, Phil. Mag. **50**, p. 647, 1925.
- 6) J. Frayne und A. W. Smith, Phil. Mag. **7**, p. 737, 1926.
- 7) R. V. Zumstein, Phys. Rev. **29**, p. 209, 1927.
- 8) Ruark, Mohler, Foote und Chenault, B. of Stand. Scient. Papers **19**, p. 468, 1924.
- 9) W. Grotrian, Zeitschr. f. Phys. **18**, p. 169, 1923.
- 10) J. C. McLennan und A. B. McLay, Trans. of the Royal Soc. of Canada **21**, p. 70, 1927.
- 11) G. R. Toshniwall, Phil. Mag. **4**, p. 774, 1927.
- 12) McLennan und McLay und Smith, Proc. Royal Soc. (A) **112**, p. 76, 1926.
- 13) G. R. Toshniwall, Phil. Mag. **4**, p. 775, 1927.
- 14) J. C. McLennan und A. B. McLay, Trans. of Royal Soc. of Canada **21**, pag. 71, 1927.

La Plata, Instituto de Física de la Universidad, Februar 1930.

BESPRECHUNGEN.

A. Hay, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Bd. IV. Erzeugung und Prüfung lichtempfindlicher Schichten. Lichtquellen. Bearbeitet von M. Andresen, F. Formstecher, W. Heyne, R. Jahr, H. Lux, A. Trumm. 8°. 344 S. m. 126 Fig. 1. Auflage. Wien, J. Springer. 1930. RM 36.—, geb. RM 39.—.

Der „physikalische Gehalt“ der 6 Beiträge, aus denen der vorliegende 4. Band des Handbuchs von Hay besteht, ist sehr verschieden groß. In dem 1. Abschnitt, „Die künstlichen Lichtquellen in der Photographie“ (32 Seiten, 6 Abb.) gibt H. Lux zunächst eine knappe, klare Zusammenstellung der Strahlungsgesetze, des Schwärzungsgesetzes, Empfindlichkeitskurven für Auge und orthochromatische Platte, und beschreibt dann die für Aufnahmen in Frage kommenden elektrischen Lampen. — Der 2. Abschnitt, „Das Magnesium als künstliche Lichtquelle in der Photographie“ von M. Andresen (50 Seiten, 20 Abb.) handelt von den verschiedenen möglichen Oxydationsmitteln, den Zeit- und Blitzlichtapparaten, von Flammengröße, Brenndauer, Intensität. Eine Zahl möge hier angeführt werden: Die Verbrennung von 1 g Agfa-Blitzlichtpulver ergibt $7 \cdot 10^4$ Meter-Sekunden-Kerzen. — Der für den Physiker interessanteste Abschnitt ist „Die Sensitometrie“ von F. Formstecher (131 Seiten, 58 Abb.). Nach einer Besprechung der photometrisch verwendbaren Lichtquellen werden die zahlreichen Methoden zur gesetzmäßigen Schwächung des Lichtes abgehandelt. (Der Ref. vermißt hier die Anführung der Hansen-schen Stufenblende.) Es folgt eine Beschreibung der Densitometer, etwa 35 photographischer Photometer und Mikrophotometer. Die für den Physiker besonders wichtigen registrierenden Mikrophotometer sind allerdings recht stiefmütterlich behandelt. Lichtelektrische Zellen hält der Verfasser für schlechter als Thermoelemente, da sie „sehr geringe Lebensdauer“ haben und da „der Galvanometeraus-schlag in keiner einfachen Beziehung zur Beleuchtungsstärke steht“. Dagegen werden die folgenden Kapitel, welche die Schwärzungsgesetze sowie Theorie und Praxis der Tonwiedergabe sehr eingehend behandeln, auch dem Physiker Neues und Interessantes bringen. — Die drei letzten Abschnitte: R. Jahr, „Die Fabrikation photographischer Trockenplatten“ (34 Seiten, 8 Abb.), W. Heyne, „Die Filmfabrikation“ (30 Seiten, 12 Abb.), und A. Trumm, „Die Herstellung photographischer Papiere“ (77 Seiten, 22 Abb.) geben einerseits einen Einblick in die hochentwickelte Technik und lassen andererseits erkennen, wie sehr besonders die Herstellung guter Platten noch immer eine Sache der praktischen Erfahrung ist. Der Entdeckung von Sheppard über die Bedeutung der Thiokarbamide für die Empfindlichkeit der Emulsion wird anscheinend in der Praxis keine überragende Bedeutung beigemessen.

In allen Abschnitten gestatten zahlreiche Literatur-nachweise bei Bedarf auf die Originalarbeiten zurückzugreifen. v. Angerer.

Berichtigung

zu der Arbeit von W. Jazyna, „Thermodynamische Wärmeleitungstheorie“. Physik. Zeitschr. 31. Nr. 6. 253—264. 1930.

Auf Seite 253. rechte Spalte, 7. Zeile von unten,

$$\text{statt: } \sum \frac{m_i w_i^2}{2} \quad \text{muß es heißen: } d \sum \frac{m_i w_i^2}{2}.$$

Auf Seite 256, Gleichung (15).

$$\text{statt: } \frac{\epsilon T}{\epsilon \eta} \frac{\epsilon K}{\epsilon \eta} \quad \text{muß es heißen: } D \frac{\epsilon T}{\epsilon \eta} \frac{\epsilon K}{\epsilon \eta}.$$

Auf Seite 261, Gleichung (47).

statt: c_p muß es heißen: c_s .

Auf Seite 255, linke Spalte, Fußnote 3).

statt: Integrale muß es heißen: Integralzeichen.

Tagesereignisse.

Anschließend an die Weltkraftkonferenz in Berlin hält die **Internationale Elektrotechnische Kommission** ihre siebente Volltagung in Stockholm, Kopenhagen und Oslo vom 27. Juni bis 9. Juli ab. Die letzte Volltagung der IEC fand 1927 in Bellagio (Italien) statt.

Die Eröffnung der Vollversammlung und die Begrüßung der Teilnehmer findet am 27. Juni in Kopenhagen durch die Vertreter der einladenden dänischen, norwegischen und schwedischen National-Komitees statt. Alle technischen Sitzungen werden vom 30. Juni bis 5. Juli in Stockholm abgehalten, die Ratssitzung und die Hauptversammlung als Abschluß der Tagung in Oslo am 9. Juli.

Während der Tagung wird die Möglichkeit zu einem Ausflug nach Visby, der Stadt der Ruinen und Rosen auf der Ostseeinsel Gotland, geboten.

Nach Beendigung der Arbeitssitzungen in Stockholm findet die Tagung in Oslo ihren Abschluß.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Ludwig August Sommer (bisher in Göttingen) für Physik (nicht, wie 31, 240, 1930 angegeben, für Meteorologie.)

Ernannt: Der ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Ernst Terres in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Berlin, der frühere ord. Professor an der Universität Greifswald Dr. Theodor Vahlen zum ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Wien, Dr. Ing. Serg. Wosnessensky Dozent für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Moskau zum ord. Professor für analytische Chemie an derselben Hochschule.

Doktorjubiläum: Der ord. Professor der Physik und physikalischen Chemie an der Universität Zagreb Dr. Ivan Plotnikow begeht am 15. Juni 1930 das 25jährige Jubiläum seines Doktorates.

Gestorben: Der wissenschaftliche Hilfsarbeiter an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin Dr. F. Stark.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis £ 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 18.20, im Ausland £ 5.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Bellagen werden nach Tarif berechnet. Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 10

Ausgegeben am 15. Mai 1930
Nr. 806. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- E. Fues u. H. Hellmann, Über polarisierte Elektronenwellen. S. 465—478.
- F. Ehrenhaft, Die longitudinale und transversale Elektro- und Magnetophotophorese. S. 478—485.
- L. Pungs u. H. Vogler, Spannungsmessung bei schnellen elektromagnetischen Schwingungen mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes. S. 485—487.
- I. Koenigsberger, Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Erde durch Induktion. S. 487—498.
- M. Wolfke, Über die mehrfache Assoziation in flüssigen Dielektrika. S. 498—501.
- W. Kutzner, Über die Spektren der Szintillationen an $ZnSCu$. S. 501—503.
- W. Klose, Über den Strömungswiderstand verschiedener Apparaturteile bei Herstellung des Hochvakuum. S. 503—508.
- E. H. L. Meyer und I. Port, Über den Ramaneffekt bei Wasser I. Mit Tafel VII. S. 509—510.
- E. H. L. Meyer, Über den Ramaneffekt bei Wasser II. Mit Tafel VIII und IX. S. 510—511.

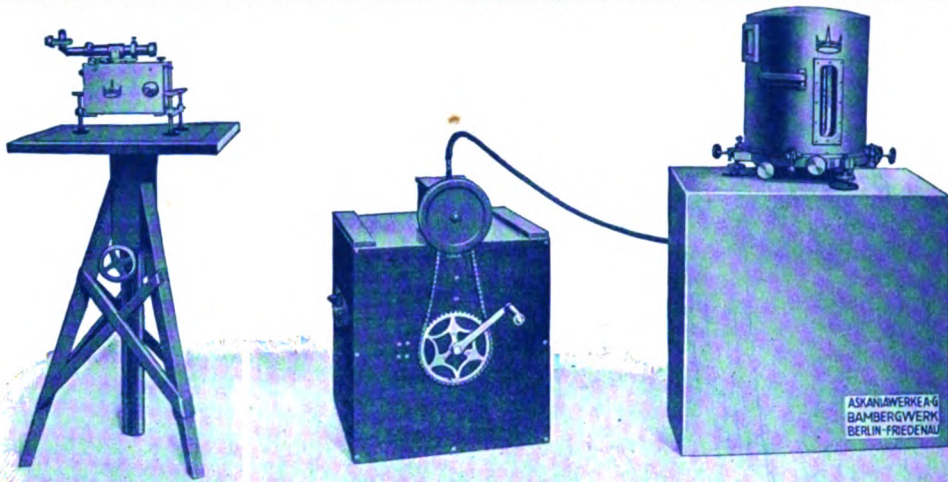
Besprechungen:

- Handbuch der Astrophysik. Bd. II. 1. Hälfte. S. 511.
- E. v. Krudy, Das Spiegelteleskop in der Astronomie. S. 512.
- L. Silberstein, The Size of the Universe. S. 512.
- E. Stenger, Geschichte der Photographie. S. 512.

Tagesereignisse. S. 512.

Personalien. S. 512.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG



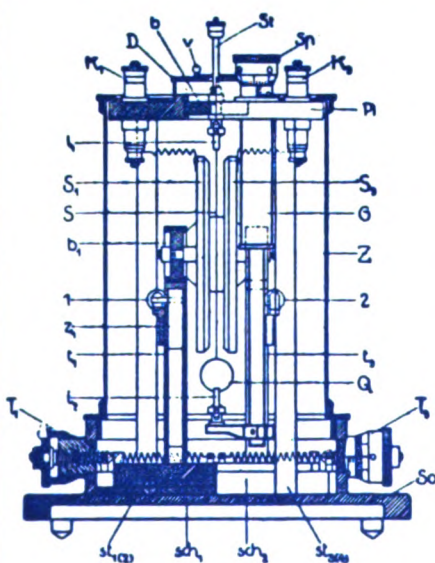
ASKANIA-WERKE & Co.
BAMBERGWERK
BERLIN FRIEDENAU
 KAISERALLEE 87/88

4 Pendel-Apparat

nach Sterneck, für Schwerkraftmessungen zur Ermittlung von Lagerstätten, die an ausgeprägte tektonische Gebilde von weitem Umfang und hinreichenden Dichteunterschieden gegen das Grenzgebirge gebunden sind. An viele maßgebende Institute und Forschungsanstalten des In- und Auslandes geliefert.

Beschreibung Geo 7750 und Angebote kostenlos

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn MÜNCHEN



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
 Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereint mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 10

15. Mai 1930

Redaktionsschluß für Nr. 12 am 1. Juni 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. Fues u. H. Hellmann, Über polarisierte Elektronenwellen. S. 465.

F. Ehrenhaft, Die longitudinale und transversale Elektro- und Magnetophosphores. S. 478.

L. Pungs u. H. Vogler, Spannungsmessung bei schnellen elektromagnetischen Schwingungen mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes. S. 485.

I. Koenigsberger, Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit

keit der Erde durch Induktion. S. 487.

M. Wolfke, Über die mehrfache Assoziation in flüssigen Dielektrika. S. 498.

W. Kutzner, Über die Spektren der Szintillationen an $ZnScu$. S. 501.

W. Klose, Über den Strömungswiderstand verschiedener Apparaturteile bei der Herstellung des Hochvakuum. S. 503.

E. H. L. Meyer und I. Port, Über den Ramaneffekt bei Wasser I. Mit Tafel VII. S. 509.

E. H. L. Meyer, Über den Ramaneffekt bei Wasser II. Mit Tafel VIII und IX. S. 510.

Besprechungen:

Handbuch der Astrophysik. Bd. II. 1. Hälfte. S. 511.

E. v. Krudy, Das Spiegelteleskop in der Astronomie. S. 512.

L. Silberstein, The Size of the Universe. S. 512.

E. Stenger, Geschichte der Photographie. S. 512.

Tagesereignisse. S. 512.

Personalien. S. 512.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über polarisierte Elektronenwellen.

Von E. Fues und H. Hellmann.

Inhalt.

- I. Allgemeines über die Polarisation von Elektronenwellen.
- II. Der Diracsche Strom und sein Polarisationszustand in Vektorschreibweise.
- III. Ein Vorschlag zur Herstellung polarisierter Elektronenwellen.
- IV. Ein Prinzip zum Nachweis des Polarisationszustandes einer laufenden Welle.
- V. Die Beeinflussung der Polarisation durch ein Magnetfeld.
- VI. Die Polarisation bei Reflexion und Durchgang durch Potentialschwellen. (Zusatz bei der Korrektur.)
- VII. Zusammenfassung.

I. Allgemeines über die Polarisation von Elektronenwellen.

Über die Polarisation von Materiewellen ist unlängst in den „Naturwissenschaften“ ein Aufsatz von Landé erschienen¹⁾, der zu den wichtigsten optischen, die Polarisation von Lichtwellen betreffenden Versuchen entsprechende Versuche angibt, die mit Materiewellen angestellt werden können. Landé bespricht dort die Erzeugung „linear polarisierter Wellen“, ferner die Abänderung linearer in „zirkulare“, allgemein in „elliptische“ Polarisation, wobei die in

Anführungsstrichen genannten, der Optik entstammenden Begriffe eine den Eigenschaften der betreffenden Materie angepaßte Umdeutung erfahren müssen.

Die nachfolgende Untersuchung will die mit der Herstellung, dem Nachweis und der Abänderung polarisierter Elektronenwellen verbundenen Fragen noch einmal im Zusammenhang erörtern und rechnerisch formulieren. Dabei sind die Gedankengänge, die von anderer Seite und in anderen Zusammenhängen zu Teilproblemen unseres Gegenstandes schon veröffentlicht wurden, soweit nötig, kurz wiederholt.

Ehe im einzelnen auf den Gegenstand eingegangen wird, mag es erlaubt sein, eine naheliegende und in Gesprächen oftmals zu hörende Vorfrage zu besprechen, die auch in einer Anmerkung des erwähnten Landéschen Aufsatzes angeschnitten wird. Widerspricht nicht der von N. Bohr aufgestellte, im Anhang einer in Kopenhagen entstandenen Arbeit von N. F. Mott²⁾ formulierte Satz von der Unausführbarkeit des üblichen Stern-Gerlach-Versuchs bei Elektronen in seinen Konsequenzen jedem Nachweis polarisierter Elektronenwellen? Tatsächlich ist diese irrige Meinung in Physikerkreisen wiederholt geäußert worden. Demgegenüber ist jedoch festzustellen: Die Bohrsche Überlegung hatte von

2) N. F. Mott, Proc. R. Soc. **124**, 425, 1929.

3) Vgl. auch F. Knauer, Zeitschr. f. Phys. **59**, 807, 1930.

1) A. Landé, Naturwissensch. **17**, 634, 1929.

Anfang an nicht die Absicht, die Unmöglichkeit der Polarisation von Elektronenwellen zu behaupten, sondern lediglich zu zeigen, daß der Spin als Eigenschaft der Elektronenpartikel, genauer gesagt eines Punktelektrons, nicht nachweisbar ist*). Um diese Behauptung zu präzisieren, sei eine zweite mit ihr zusammenhängende Unterscheidung besprochen.

Jeder Versuch über Elementarteilchen kann, wenn die dabei mögliche Erfahrung vollständig betrachtet werden soll, nur erklärt werden unter Zuhilfenahme der Wellen- und Partikelnatur der Materie, z. B. ist bei Versuchen über Elektronenbeugung einerseits natürlich die Wellenvorstellung notwendig, um die Lage der Beugungsmaxima zu erklären, andererseits genügt sie aber nicht, wenn außer auf die Richtungsverteilung der Intensität auch auf die in diskreten Elementarakten, Punkt für Punkt erfolgende Schwärzung der registrierenden Platte geachtet werden soll. Vielmehr ist zum Verständnis dieser Elementarprozesse gerade die Partikelvorstellung notwendig. Zwei verschiedene Seiten desselben Versuchs verlangen also zu ihrem Verständnis eine Betrachtung mit gegensätzlichen Grundvorstellungen; Kontinuum, Diskontinuum. Dabei findet, entsprechend dem Widerstreit der beiden Grundvorstellungen, eine gegenseitige Ausschließung statt: Es ist immer nur entweder die eine oder die andere der klassischen Vorstellungen brauchbar; sobald die erste sich als brauchbar erweist, versagt die andere. Will man zum Beispiel den allmählichen Abfall der Intensität an einer Schattengrenze erklären, so versagt die Partikelvorstellung; die Heisenbergsche Unschärferelation sorgt nur gerade noch dafür, daß sie ihr wenigstens nicht widerspricht, sie kann aber nicht positiv zur Erklärung herangezogen werden. Will man dagegen die diskrete Geschoßwirkung eines auftreffenden Elementarteilchens erklären, so versagt bekanntermaßen die Wellenvorstellung, weil sie den Zielpunkt unbestimmt läßt, nicht die nötige Energiekonzentration liefert usw., und lediglich die statistische Deutung der Welle vermag den direkten Widerspruch abzuwenden und wenigstens ein mögliches Begriffssystem zu retten.

Nun achten wir bei den meisten Versuchen nicht auf die Gesamtheit der auftretenden Erscheinung, wählen vielmehr von vornherein gewisse interessante Seiten als beachtenswert aus

*) Verfasser verdanken die nachfolgende Ausdeutung des Bohrschen Satzes der Teilnahme von E. Fues an den Diskussionen, die im vergangenen Frühjahr im Bohrschen Institut in Kopenhagen geführt wurden. Herr Prof. N. Bohr hatte die Freundlichkeit, den Entwurf dieses Abschnittes vor der Veröffentlichung einzusehen.

und leisten freiwillig, aber auch sehr willkürlich, Verzicht auf die Kenntnisnahme anderer. Z. B. verzichten wir bei den meisten Versuchen über Intensität auf die Feststellung, daß die übertragene Energie in diskreten Elementarprozessen geliefert wird, was zur Folge hat, daß wir mit der Wellenvorstellung allein auskommen. Was die kontinuierliche Welle noch vom Geschoßhagel unterscheidet, das wird — absichtlich — nicht bemerkt; wir machen einen Versuch „vom Wellenstandpunkt aus“. Andererseits gibt es Versuche vom „Partikelstandpunkt aus“. Ganz offensichtlich liegt diese Haltung des Beobachters (um eine solche handelt es sich) vor bei den Wilsonaufnahmen von α - und β -Teilchen, bei Szintillationszählungen, bei Feststellung von Koinzidenzen u. a. Aber auch in weniger offenkundiger Weise wird der Partikelstandpunkt eingenommen, z. B. beim Stern-Gerlach-Versuch in der früher immer beschriebenen Ausführung, wie sie für die Untersuchung von Silberatomstrahlen benutzt wurde. Man überlegt sich nämlich leicht, daß dieser Versuch nicht mehr besagt, als was prinzipiell schon beim Durchgang zweier, ja wenn man will, eines einzigen Silberatoms hätte gefunden werden können (von der praktischen Unmöglichkeit wegen zu geringer Intensität natürlich abgesehen). Das hängt damit zusammen, daß bei der Deutung des Versuchs lediglich eine Punkt-Punkt-Abbildung durch Strahlen betrachtet, also der Standpunkt der geometrischen Optik, der Partikelstandpunkt, eingenommen wird. Auf die außerdem noch auftretenden Beugungserscheinungen wird nicht geachtet, sie liegen außerhalb des Interesses.

Solche Versuche „vom Partikelstandpunkt aus“ führen nun nach Bohr bei den eigentlichen Elementarteilchen, bei Proton und Elektron, niemals zum Nachweis des Spins, weil die Heisenbergsche Unschärfe jedes Partikelversuchs immer größer ist, als die vom Spin zu erwartende Versuchswirkung. Beim Stern-Gerlach-Versuch liegt das bekanntlich daran, daß man, um die schädliche Lorentzkraft fürs Elektron auszuschalten, eine so enge Blende benötigt, daß die Beugung wesentlich und damit der Partikelstandpunkt zwangsweise verlassen wird.

Dagegen verneint der Bohrsche Satz durchaus nicht, daß eine partielle Polarisation der durch die Stern-Gerlach-Anordnung hindurchgegangenen Elektronenwelle eintritt. Unter Polarisation ist zunächst einfach die Tatsache verstanden, daß eine polarisierte Elektronenwelle gegenüber einem anisotropen Hindernis (z. B. einem gerichteten, d. h. einem aus dem Stern-Gerlach-Versuch ausgeblendeten Atom) in einer Weise reagiert, die sowohl vom Winkel zwischen Richtung des Atoms und Strahlrichtung als auch

vom Azimut der Atomstellung um die Strahlrichtung abhängt. Es muß jedoch betont werden, daß die letztgenannte Abhängigkeit nicht hinreicht, die totale Polarisation einer Elektronenwelle zu beschreiben, daß vielmehr (nach dem Vorgang von Pauli, Darwin u. a.) ein Vektor zur Kennzeichnung notwendig ist, der nicht nur Transversalstellungen annehmen kann.

Theoretisch liefert die Diracsche Gleichung — im Gegensatz zur Schrödingergleichung — zunächst nur total polarisierte Schwingungszustände. Ähnlich wie man in der Optik natürliches Licht durch nachträgliche Mittelung über polarisierte elektromagnetische Wellen theoretisch behandelt, hat man hier die experimentell gegebenen „natürlichen“ Materiewellen durch geeignete Überlagerung von phasenunabhängigen Lösungen der Dirac-Gleichung zu beschreiben⁴⁾. Oder, mit einer neuerdings üblich gewordenen Bezeichnung: der „natürliche“ Materiestahl stellt sich theoretisch dar als Gemenge aus reinen Fällen, das heißt aus einzelnen polarisierten Wellenzügen.

II. Der Diracsche Strom und sein Polarisationszustand in Vektorschreibweise.

Wir schreiben uns zunächst das Diracsche Gleichungssystem

$$\begin{aligned} j_x &= -\bar{\psi} \alpha_1 \psi = -(\bar{\psi}^3 \psi^2 + \bar{\psi}^4 \psi^1 + \bar{\psi}^2 \psi^3 + \bar{\psi}^1 \psi^4) \\ j_y &= -\bar{\psi} \alpha_2 \psi = i(\bar{\psi}^3 \psi^2 - \bar{\psi}^4 \psi^1 - \bar{\psi}^2 \psi^3 + \bar{\psi}^1 \psi^4) \\ j_z &= -\bar{\psi} \alpha_3 \psi = -(\bar{\psi}^3 \psi^1 - \bar{\psi}^4 \psi^2 + \bar{\psi}^1 \psi^3 - \bar{\psi}^2 \psi^4). \end{aligned} \quad (2a)$$

(Wir wollen unter dem Produkt zweier Dirac-Funktionen derselben Variablen stets das „skalare Produkt“ verstehen, es steht also z. B. $\bar{\psi} \psi$ für $\bar{\psi}^1 \psi^1 + \bar{\psi}^2 \psi^2 + \bar{\psi}^3 \psi^3 + \bar{\psi}^4 \psi^4$). j ergibt mit $-e \cdot c$ multipliziert den elektrischen Strom.

Wir betrachten nun einen stationären Zustand, dessen Zeitabhängigkeit durch $e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$ ge-

4) C. G. Darwin, Proc. R. Soc. **120**, 621, 1928.

5) Eine allgemeinere Zerlegung des Diracstromes in Leitungsstrom und „Polarisationsstrom“ ist von W. Gordon (Zeitschr. f. Phys. **50**, 630, 1928) schon gegeben worden. Wir haben hier die Zeitkoordinate ausgezeichnet, also auf relativistische Symmetrie verzichtet, daher tritt bei uns ein elektrischer Anteil des Sechsertensors „Dipolmoment“ nicht explizite auf. Dafür steht der ortsabhängige Faktor C und wir haben den rechnerischen Vorteil, daß nur ψ^1 und ψ^2 vorkommen, also ψ^3 und ψ^4 gar nicht ausgerechnet werden brauchen. Auch einen nichtstationären Strom kann man, wenn man nach einfach periodisch zeitabhängigen Eigenfunktionen entwickelt, in ähnlicher Weise nur in ψ^1 und ψ^2 ausdrücken, ohne daß das elektrische Moment explizite in Erscheinung tritt. Bei der relativistischen Formel der Störungsrechnung in Abschnitt 3 erscheinen, da durch das Verfahren die Zeit ausgezeichnet ist, ungezwungen solche Formeln des Stromes.

$$\begin{aligned} [s + \beta m c + a_1 p + a_2 q + a_3 r] \psi &= 0 \\ s &= -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{c} V, \quad p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x, \\ q &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{e}{c} A_y, \quad r = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{e}{c} A_z \end{aligned} \quad (1a)$$

(die Elektronenladung ist $-e$) mit den von Dirac benutzten Matrizen explizite hin:

$$\begin{aligned} (s - m c) \psi^1 + (p - i q) \psi^4 + r \psi^3 &= 0 \\ (s - m c) \psi^2 + (p + i q) \psi^3 - r \psi^4 &= 0 \\ (s + m c) \psi^3 + (p - i q) \psi^2 + r \psi^1 &= 0 \\ (s + m c) \psi^4 + (p + i q) \psi^1 - r \psi^2 &= 0 \end{aligned} \quad (1b)$$

$\hbar$ bedeutet die durch 2π dividierte Plancksche Konstante. Die Indizes zur Unterscheidung der vier Dirackomponenten sollen, um Verwechslung mit den nachher auftretenden Eigenfunktionsindizes zu vermeiden, stets oben geschrieben werden. Funktionssymbole ohne oberen Index stehen stets für die ganze vierkomponentige Dirac-Funktion. Durch die Wahl der Matrizen ist die Z -Koordinate in (1b) ausgezeichnet. Das Vorzeichen von β ist — im Unterschied zu dem von Dirac gebrauchten Vorzeichen — so gewählt, daß die 1- und 2-Komponenten von ψ groß gegen die 3- und 4-Komponente sind. Die Komponenten des zugehörigen Diracstroms lauten:

geben ist, und schreiben für $\frac{E + eV}{c} + mc$ die Abkürzung C ; dann lassen sich in dem Stromausdruck (2a) mittels der letzten beiden Gleichungen (1b) ψ^3 und ψ^4 durch ψ^1 und ψ^2 ausdrücken. Die etwas umständliche Zwischenrechnung liefert das einfache Resultat

$$\begin{aligned} C j &= \frac{\hbar}{i} (\bar{\psi}^1 \nabla \psi^1 - \psi^1 \nabla \bar{\psi}^1 + \bar{\psi}^2 \nabla \psi^2 - \psi^2 \nabla \bar{\psi}^2) \\ &+ 2 \frac{e}{c} \mathfrak{M} (\psi^1 \psi^1 + \bar{\psi}^2 \psi^2) - \hbar \text{rot } \mathfrak{M}, \end{aligned} \quad (2b)$$

worin $\mathfrak{M}$ — zunächst als bloße Rechnungsgröße — den Vektor

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_x &= -(\psi^1 \psi^2 + \bar{\psi}^2 \psi^1) \\ \mathfrak{M}_y &= i(\bar{\psi}^1 \psi^2 - \bar{\psi}^2 \psi^1) \\ \mathfrak{M}_z &= -(\bar{\psi}^1 \psi^1 - \bar{\psi}^2 \psi^2) \end{aligned} \quad (2c)$$

bedeutet⁵⁾. Dieser Ausdruck für den Strom gilt relativistisch streng und ist für stationäre Zustände mit (2a) völlig äquivalent. Mit Hilfe der von Darwin⁶⁾ gegebenen Transformationsformeln für die ψ überzeugt man sich, daß sich $\mathfrak{M}$

6) C. G. Darwin, Proc. R. Soc. **118**, 654, 1928.

gegenüber räumlichen Koordinatendrehungen wie ein Vektor verhält. Gegenüber der Lorentztransformation bildet der ganze Stromvektor $-ecj$ zusammen mit der Dichte $-e\bar{\psi}\psi$ einen relativistischen Vierervektor. Besonders durch diese Eigenschaft wird die spezielle Wahl des Diracschen Stromausdrucks gesichert, da die Kontinuitätsgleichung allein das Hinzutreten oder Weglassen beliebiger Stromwirbel gestatten würde. Alle elektromagnetischen Feldwirkungen lassen sich, soweit die Umriss einer Quantenelektrodynamik erkennbar sind⁷⁾, aus dem Strom $-ecj$ und der elektrischen Dichte $-e\bar{\psi}\psi$ ableiten.

Die erste Klammer in (2b) stellt die Summe zweier Schrödingerströme dar, die den beiden Spinfreiheitsgraden entsprechen und die sich auch bei Phasenbindung zwischen ψ^1 und ψ^2 ohne Interferenzen addieren. Der zweite, dem Vektorpotential und der „Ruhdichte“ (so genannt, weil in der Dichte $\bar{\psi}\psi$ die Anteile $\bar{\psi}^3\psi^3$ und $\bar{\psi}^4\psi^4$ für ein ruhendes Elektron verschwinden und sonst von der Größenordnung einer relativistischen Korrektur sind) proportionale Stromanteil ist aus der Klein-Gordonschen Formulierung der Schrödingergleichung bekannt. An dritter Stelle in (2b) steht die Rotation eines Vektors $\mathfrak{M}$, für dessen Richtung nach (2c) Phasendifferenz und Amplitudenverhältnis von ψ^1 und ψ^2 in jedem

Punkt ausschlaggebend sind. Durch das mit ihm verbundene System von Stromwirbeln, in dem sich hier der Spin äußert, unterscheidet sich der Diracstrom vom Schrödingerstrom auch schon in unrelativistischer Näherung. Will man relativistisch strenge Aussagen aus (2b) ablesen, dann ist außerdem auf die Ortsabhängigkeit von C (da es V enthält) zu achten. Die Richtung von $\mathfrak{M}$ hängt nach Darwin⁶⁾ mit dem komplexen Verhältnis der ψ eindeutig zusammen durch

$$\frac{\psi^1}{\psi^2} = -e^{-i\omega} \operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2} \quad (3)$$

(ϑ : Neigung gegen z -Achse, ω : Azimut um die z -Achse.)

Wir verzichten jetzt auf relativistische Strenge und gewinnen damit die Möglichkeit, $\mathfrak{M}$ direkt als magnetische Polarisierung und dadurch als Kennzeichen der in Abschnitt 1 genannten Eigenrichtung der Welle zu deuten*). Mit diesem Schritt gehen wir zu der Näherung über, die Darwin in seiner ersten Arbeit⁶⁾ benutzt. Wir leiten wie er das von den Stromwirbeln herrührende magnetische Moment m eines abgeschlossenen Systems ab. Indem wir gleichzeitig C durch $2mc$ ersetzen, erhalten wir nach bekannten Formeln der Elektrodynamik und der Vektoranalysis:

$$m = \frac{h}{2mc} \cdot ec \cdot \frac{1}{2c} \int_{\text{Vol}} [\tau [\nabla \mathfrak{M}]] d\tau = \frac{eh}{4mc} \left(\int_{\text{Vol}} 2 \mathfrak{M} d\tau + \int_{\text{Fl}} (\tau \mathfrak{M}) d\mathfrak{f} - \int_{\text{Fl}} \mathfrak{M} (\tau d\mathfrak{f}) \right). \quad (4a)$$

Wenn $\mathfrak{M}$ stärker als $\frac{1}{r^3}$ nach außen verschwindet, bleibt nur das Volumintegral übrig. Der Anteil $\frac{eh}{2mc} \operatorname{rot} \mathfrak{M}$ des Stroms wirkt also nach außen wie ein magnetischer Dipol der Stärke:

$$m = \frac{eh}{2mc} \int \mathfrak{M} d\tau. \quad (4b)$$

Wenn die Eigenfunktionen auf 1 normiert sind, bekommt man so ein magnetisches Spinmoment von gerade einem Bohrschen Magneton. Das Verschwinden der Oberflächenintegrale in (4a) und damit Gültigkeit von (4b) ist für diskrete Schwingungszustände wohl stets gewährleistet. Für freie Elektronen läßt sich nach dem Vorgehen von Darwin⁴⁾ durch Ansatz eines Wellenpaketes, das nach einer e -Funktion nach außen abfällt, das Verschwinden der Oberflächenintegrale erzwingen. Die Diracschen Stromwirbel eines abgeschlossenen Systems wirken also nach außen wie ein magnetischer Dipol von der Stärke eines Bohrschen Magnetons.

Dieses Resultat ist nur scheinbar im Widerspruch mit dem von Bohr aufgestellten, in Abschnitt 1 besprochenen Satz. Zwar enthält die Feldwirkung des Wellenpakets einen bestimmt definierten Zusatz, der vom Spin herrührt; versucht man aber, entgegen dem Bohrschen Postulat, diese Wirkung einem magnetischen Elektron zuzuschreiben, so steht man vor der unlösbaren Frage, wo das Partikel innerhalb des Wellenpakets zu lokalisieren sei. Diese Ungenauigkeit bringt, auch wenn das Wellenpaket das erreichbare Maximum an Orts- und Impulsbestimmung ausdrückt, noch immer eine so große Unsicherheit der Aufteilung zwischen Biot-Savartscher Wirkung und Feldwirkung des Spins mit sich, daß sie größer ist als der ganze vom Spin herrührende Zusatz. Es ist deshalb unmöglich, das Eigenmoment eines Partikels aus irgendeiner Beobachtung über seine Feldwirkung zu erschließen. Dagegen müßte der von der Polarisierung der Welle herrührende Feldanteil experimentell bestimmbar sein, denn es ist prin-

*) In unrelativistischer Näherung stimmt, wie zu erwarten, die Richtung von $\mathfrak{M}$ mit der Richtung der Dichte des mechanischen Spinimpulsmoments überein. (Vgl. W. Gordon loc. cit.)

7) W. Heisenberg und W. Pauli. Zeitschr. f. Phys. 56, 1, 1929.

ziell möglich, eine polarisierte mit einer unpolarisierten Welle gleicher Lage und Ausbreitungsrichtung zu vergleichen.

Wenn man Aussagen über den Ausfall von magnetischen Messungen im Inneren von laufenden Wellen machen will, geht man am besten auf den Ausdruck (2b) zurück. Das Feld des Wirbelanteiles des Stroms hat dann natürlich im selben Maße nur statistische Bedeutung wie das Feld des Schrödingeranteils. Es ist also nicht erstaunlich, wenn in laufenden Wellen die den Spin beschreibenden Stromwirbel eine Ausdehnung annehmen, die ohne statistische Deutung der Welle überraschen müßte. Bei der Kugelwelle z. B. äußert sich der Spin, wenn man etwa Polarisation in der z -Richtung annimmt, ($\psi^1 = 0$,

$\psi^2 = \frac{e^{ikr}}{r}$) in Kreisströmen um die z -Achse. Die Dichte dieser Stromwirbel ist — bis auf einen Faktor — $j_x = \frac{2y}{r^4}$, $j_y = -\frac{2x}{r^4}$, $j_z = 0$. Ihre

Intensität fällt also nach außen hin mit $\frac{1}{r^3}$,

während die des auslaufenden Stroms mit $\frac{1}{r^2}$

abnimmt. In Abschnitt 4 werden wir sehen, daß dem Vektor $\mathfrak{M}$ bei laufenden Wellen noch eine ganz andere Bedeutung zukommt, nämlich die einer Aussage über die von der Richtung $\mathfrak{M}$ abhängige Intensitätsverteilung bei einem Stern-Gerlachsehen oder Stoßversuch, allgemeiner gesagt, einem Analysatorversuch. Mit diesem Recht benutzen wir auch hier den Vektor $\mathfrak{M}$ zur Kennzeichnung des Polarisationszustandes einer laufenden Welle in jedem Bereich des Raumes.

Im Gegensatz zur Optik muß man also durch einen Pfeil und nicht durch eine Linie die Polarisationsrichtung angeben. Das Gemeinsame bei Licht- und Materiewellen ist die Existenz von zwei unabhängigen Wellen, durch deren Phasendifferenz und Amplitudenverhältnis der Polarisationszustand der ganzen Schwingung festgelegt ist. Durch Gleichsetzung der Amplituden und Mittelung über die Phasen ($\mathfrak{M}$ verschwindet dann nach (2c)) erhält man in beiden Fällen die natürlichen Wellen, also das „Gemenge“ aus den „reinen Fällen“. Denkt man im optischen Fall die eine oder die andere Welle allein angeregt, dann entspricht das zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen. Im Fall der Materiewelle dagegen entspricht $\psi^1 = 0$ sowohl wie $\psi^2 = 0$ nach (2c) beidesmal einer Polarisation in der z -Richtung, nur mit umgekehrtem Vorzeichen.

Abgesehen von dieser Verschiedenheit ist

nachdrücklich auf einen grundlegenden Unterschied zwischen $\mathfrak{M}$ und dem optischen Polarisationsvektor $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$ hinzuweisen. Während bei diesem ein unmittelbarer geometrischer Zusammenhang mit dem vektoriell gedachten Schwingungsvorgang besteht, derart daß für zwei interferierende Wellen sich die $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ addieren, besteht für $\mathfrak{M}$ weder eine anschauliche Beziehung zu den Schwingungen der Größe ψ (die man nach den Transformationseigenschaften höchstens als Tensor halbzahlgiger Stufe, aber nicht als Vektor zu bezeichnen hätte), noch besteht Überlagerbarkeit der in ψ quadratischen Größe $\mathfrak{M}$ für zwei interferierende Wellen. Darin liegt der Grund, warum frühere Arbeiten über den Spin eine andere Kennzeichnung des Polarisationszustandes (nämlich Angabe des Amplitudenverhältnisses und der Phasendifferenz könnte man sagen) vorgezogen haben. Erst die mit der Diracschen Theorie gewonnene Erkenntnis, das sich aus $\mathfrak{M}$ direkt ein Beitrag zum Strom herleiten läßt⁸⁾ gibt ihm eine anschauliche physikalische Bedeutung.

III. Ein Vorschlag zur Herstellung polarisierter Elektronenwellen.

Wie soll nun nach dem Gesagten die Polarisation einer Elektronenwelle erzeugt werden? Die in Absatz 1 genannten Landéschen Überlegungen weisen auf die Möglichkeit des Stern-Gerlachversuchs hin, und sie bleibt prinzipiell bestehen, auch wenn dieser nicht, wie dort angenommen, zu zwei getrennten Strahlenbündeln mit totaler Linearpolarisation führt, sondern nur zu einem verschwommenen Beugungsbild mit partieller Polarisation der Ränder. Es ist aber nicht notwendig, ein inhomogenes Magnetfeld zu verwenden, ein inhomogenes elektrisches Feld, z. B. ein Coulombfeld, genügt auch, wenngleich der Effekt dann von relativistischer Größenordnung und deshalb nur bei schnellen Elektronen beobachtbar wird. Das ist in der Kopenhagener Arbeit von Mott²⁾ ausführlich dargetan. Bei den soeben veröffentlichten Versuchen von Rupp⁸⁾ scheint es gelungen zu sein, auf diesem Wege eine Polarisation zu erreichen, während Chase⁹⁾ nur unsichere Andeutungen des Effektes festzustellen vermochte.

Es ist jedoch die Verwendung inhomogener Felder nicht der einzig theoretisch mögliche Weg, eine Polarisation zu erreichen, vielmehr bleibt ein anderer, wohl ebenso aussichtsreicher. Das ist die Auslösung gerichteter Elektronen aus einer schon anderweitig orientierten Teilchengesamtheit. Als solche könnte man

8) E. Rupp, Naturw. 18, 207, 1930.

9) C. T. Chase, Phys. Rev. 34, 1069, 1929.

die Atome eines aus dem Stern-Gerlach-versuch ausgeblendeten Strahls verwenden; man hat es aber vielleicht nicht nötig, an ein ohnehin so schwieriges Experiment anzuknüpfen. Denn die Natur hält, wie die Heisenbergsche Theorie des Ferromagnetismus lehrt, einen sehr bequemen Vorrat orientierter Stoßpartner bereit in den freien Leitungselektronen eines Magneten*). Bei einem solchen Stoßversuch wird unmittelbar oder mittelbar die getroffene Teilchengesamtheit depolarisiert, die Polarisation also nicht eigentlich erzeugt, sondern nur übertragen. Zur Auslösung kann man die bekannten Methoden, z. B. Photoeffekt, Extraktion durch hohe Felder, Elektronenstoß benutzen. Dies Prinzip zur Herstellung polarisierter Elektronenwellen ist von der oben genannten Methode der inhomogenen Felder insofern verschieden, als der Effekt auch bei Verwendung elektrischer Störfelder von nicht-relativistischer Größenordnung ist. Der Elektronenspin wirkt sich dabei in ähnlicher Weise aus wie bei der Ortho-Paraaufspaltung der Spektren oder in der Heisenbergschen Auffassung des Ferromagnetismus. Nur mittelbar, durch Festlegung der Symmetrie- und Orthogonalitäts-

eigenschaften der Wellen geht er in die Rechnung ein.

Wir diskutieren jetzt rechnerisch, ob und wie weit es möglich ist, durch Störungen die im Atomverband gerichtet vorhandenen Elektronen loszutrennen, ohne ihren Polarisationszustand zu ändern. Es sei ein stationärer Schwingungszustand gegeben, bei dem die Richtung von $\mathbf{m}$ bekannt sei, z. B. ein Wasserstoffatom im Grundzustand, das durch einen Stern-Gerlachversuch hindurchgegangen ist und sich wieder außerhalb des Magnetfeldes befindet. Die Schwingungsfunktion ψ_i , die den Zeitfaktor $e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$ mit enthalten soll, gehorcht allgemein der Differentialgleichung:

$$\left[\frac{E_i + eV_0}{c} + \beta mc + a_1 p_0 + a_2 q_0 + a_3 r_0 \right] \psi_i = 0.$$

Wir bringen jetzt eine Störung

$$\frac{eV}{c} + a_1 \frac{e}{c} A_x + a_2 \frac{e}{c} A_y + a_3 \frac{e}{c} A_z$$

an und entwickeln, wie üblich, die gestörte Eigenfunktion nach ungestörten Lösungen mit zeitveränderlichen Koeffizienten. Man erhält:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{1}{c} \frac{da_m}{dt} = \sum_n a_n(t) \left[\int \frac{eV}{c} \bar{\psi}_m \psi_n d\tau + \frac{e}{c} \int (A_x \bar{\psi}_m a_1 \psi_n + A_y \bar{\psi}_m a_2 \psi_n + A_z \bar{\psi}_m a_3 \psi_n) d\tau \right]. \quad (5a)$$

Die Summe über n erstreckt sich auch über das kontinuierliche Spektralgebiet. Unter dem Integral stehen skalare Produkte der Diracfunktionen, es ist also über die (weggelassenen) Spinindizes zu summieren. Nun läßt sich der unter dem zweiten Integral auftretende Übergangstrom auf ähnliche Weise nur in ψ^1 und ψ^2 ausdrücken, wie der in Abschnitt 2 betrachtete sta-

tionäre Strom. Für den hier verfolgten Zweck genügt es, zunächst

$$\frac{E_n + eV_0}{c} + mc \sim \frac{E_m + eV_0}{c} + mc = C (\sim 2mc)$$

zu setzen.

Wir schreiben dann für (5a):

$$\frac{\hbar}{i} \frac{1}{c} \frac{da_m}{dt} = \sum_n a_n(t) \left[\frac{e}{c} \int V \varrho_{mn} d\tau - \frac{e}{c} \int \mathfrak{A} (\dot{j}'_{mn} + i \dot{j}''_{mn}) d\tau + \frac{e}{c} \int \frac{\hbar}{C} \mathfrak{A} [\nabla \mathfrak{M}_{mn}] d\tau \right]. \quad (5b)$$

Es bedeuten:

$$\varrho_{mn} = \bar{\psi}_m^1 \psi_n^1 + \bar{\psi}_m^2 \psi_n^2$$

$$\dot{j}'_{mn} = \frac{\hbar}{iC} (\bar{\psi}_m^1 \nabla \psi_n^1 - \psi_m^1 \nabla \bar{\psi}_m^1 + \bar{\psi}_m^2 \nabla \psi_n^2 - \psi_m^2 \nabla \bar{\psi}_m^2) \uparrow$$

$$\dot{j}''_{mn} = \frac{2}{C} \cdot \frac{e}{c} \mathfrak{A}_0 (\bar{\psi}_m^1 \psi_n^1 + \bar{\psi}_m^2 \psi_n^2) \quad (5c)$$

$$\mathfrak{M}_{mn}: \quad -(\bar{\psi}_m^1 \psi_n^2 + \bar{\psi}_m^2 \psi_n^1) \\ i(\bar{\psi}_m^1 \psi_n^2 - \bar{\psi}_m^2 \psi_n^1) \\ -(\bar{\psi}_m^1 \psi_n^1 - \bar{\psi}_m^2 \psi_n^2)$$

*) Der Gedanke, ferromagnetische Medien nicht als Magnetfelder, sondern als orientierte Stoßpartner zu verwenden, ist aus Gesprächen von E. Fues mit Herrn W. Groth hervorgegangen.

†) Wenn $\nabla \mathfrak{A} = 0$ ist und $\bar{\psi}_m \psi_n$ im Unendlichen verschwindet, ist $\int \mathfrak{A} \bar{\psi}_m \nabla \psi_n d\tau = - \int \mathfrak{A} \psi_n \nabla \bar{\psi}_m d\tau$.

Zur besseren Übersicht schreiben wir den Schrödingeranteil des Stroms $-\dot{j}'_{mn}$ in der Form $\mathfrak{S} \varrho_{mn}$, wobei $\mathfrak{S}$ einen Vektoroperator bedeutet, der aus einer Dichte den zugehörigen Strom macht, also z. B.

$$\mathfrak{S}_x \bar{\psi}_m^1 \psi_n^1 = \bar{\psi}_m^1 \frac{\partial \psi_n^1}{\partial x} - \psi_n^1 \frac{\partial \bar{\psi}_m^1}{\partial x}.$$

Wenn $\mathfrak{M}$ am Rande des Integrationsgebietes verschwindet, läßt sich das Integral über den dritten, den Wirbelanteil des Stromes in eine Form bringen, die deutlicher seinen Charakter als Spinwechselwirkungsenergie mit dem Störfelde zeigt. Wir erhalten, indem wir $\frac{1}{C}$ vors Integral

nehmen, so die übersichtliche Form von (5b):

$$\frac{h}{i} \frac{1}{c} \frac{da_m}{dt} = \frac{e}{c} \sum_n a_n(t) \left[\int \left(V - \frac{h}{Ci} \mathfrak{A} \mathfrak{S} - \frac{2}{C} \frac{e}{c} \mathfrak{A} \mathfrak{A}_0 \right) \varrho_{mn} d\tau + \frac{h}{C} \int \mathfrak{H} \mathfrak{M}_{mn} d\tau \right]. \quad (5d)$$

Wir nehmen an, daß zur Zeit $t = 0$ nur Zustände angeregt sind, deren m in der positiven z -Achse liegt. Dies bedeutet nach (4b) und (2c) in allen einfachen Fällen, in denen die Richtung von $\mathfrak{M}$ konstant ist, daß $\psi_n^1 = 0$ ist. Ohne Magnetfeld und in klassischer Näherung unterscheiden sich ja ψ^1 und ψ^2 nur durch eine Konstante in der Amplitude. Relativistisch streng gilt dasselbe z. B. für ein Wasserstoffatom im Grundzustand außerhalb des Magnetfeldes.

Wir fragen nach den durch die Störung veranlaßten Übergängen zu Zuständen mit umgekehrtem Spin, bei denen also $\psi_m^2 = 0$ ist. Formel (5c) zeigt, daß Übergangsdichte ϱ_{mn} und Übergangsstrom $\mathfrak{S} \varrho_{mn}$ für solche Übergänge verschwinden. Der zugehörige „Übergangsspin“ $\mathfrak{M}_{mn}$ hat keine Z -Komponente, aber die X -Komponente $-\bar{\psi}_m^1 \psi_n^2$ und die Y -Komponente $i \bar{\psi}_m^1 \psi_n^2$. Deshalb wird das letzte Störungsintegral in (5d) nur dann $= 0$, wenn die magnetische Störungsfeldstärke $\mathfrak{H}$ in der $\pm Z$ -Richtung liegt. Wir sehen also, es läßt sich erreichen, daß — jedenfalls in unrelativistischer Näherung — durch die Störung

nur solche Schwingungen des Spektrums — auch des kontinuierlichen Teils — angeregt werden, die dieselbe Spinorientierung haben, wie die anfangs angeregte Schwingung. Wenn man gerichtete Elektronen durch Photoeffekt aus gerichteten Atomen, bzw. einem Magneten auslöst, läßt sich durch Verwendung von polarisiertem Licht, dessen magnetischer Vektor in Richtung der Magnetisierung schwingt, theoretisch 100 prozentige Polarisation erzielen. Man schätzt aber größenordnungsmäßig leicht ab, daß der Anteil des „Übergangsspins“ auch bei beliebiger Lage der Lichtvektoren klein bleibt gegen den des „Übergangsstroms“, solange die Lichtwellenlänge groß ist gegen die De Broglie-Wellenlänge des ausgelösten Photoelektrons. Man kann deshalb praktisch auf Verwendung von polarisiertem Licht verzichten.

Es sei die relativistische Form der Störungsgleichung hier noch angegeben, obgleich wir sie zur Diskussion nicht herangezogen haben, da sie für relativistisch strenge Störungsrechnungen nach der Diracgleichung nützlich sein kann. Sie lautet:

$$\begin{aligned} \frac{h}{i} \frac{1}{c} \frac{da_m}{dt} = & \frac{e}{c} \sum_n a_n \left[\int \left(V - \frac{C_n + C_m}{2 C_n C_m} \frac{h}{i} \mathfrak{A} \mathfrak{S} - \frac{C_n + C_m}{C_n C_m} \frac{e}{c} \mathfrak{A} \mathfrak{A}_0 \right) \varrho_{mn} d\tau \right. \\ & + \int \frac{C_n + C_m}{2 C_n C_m} h \mathfrak{A} [\nabla \mathfrak{M}_{mn}] d\tau + \int V \varrho'_{mn} d\tau + \int \frac{C_n - C_m}{2 C_n C_m} \frac{h}{i} \mathfrak{A} \nabla \varrho_{mn} d\tau \\ & \left. + \int \frac{e}{i} \frac{C_n - C_m}{C_n C_m} \mathfrak{A} [\mathfrak{A}_0 \mathfrak{M}_{mn}] d\tau - \int h \frac{C_n - C_m}{2 C_n C_m} \mathfrak{A} [\mathfrak{S} \mathfrak{M}_{mn}] d\tau \right]. \end{aligned}$$

Sie ist mit (4a) völlig äquivalent. Jetzt muß zwischen $C_n = \frac{E_n + eV_0}{c} + mc$ und $C_m = \frac{E_m + eV_0}{c} + mc$ unterschieden und im allgemeinen die Ortsabhängigkeit von V_0 berücksichtigt werden. Die Integrale mit $C_n - C_m$ geben die gegenüber (5b) außerdem auftretenden relativistischen Korrekturen. Es bedeutet $\mathfrak{S}$ den vorher definierten Stromoperator und ϱ'_{mn} den relativistischen Dichtezusatz $\bar{\psi}^3 \psi^3 + \psi^4 \psi^4$ (dies Glied vereinfacht sich nicht, wenn man es in ψ^1 und ψ^2 umschreibt).

Kehren wir zur unrelativistischen Näherung zurück, dann sehen wir, daß rein elektrische Störungen die Elektronen gerichtet herausholen. Die experimentell vielleicht aussichtsreiche Methode, die Elektronen durch hohe elektrische Felder aus dem Magneten auszulösen, läßt sich theoretisch am einfachsten mit dem von Nordheim und

Fowler¹⁰⁾ gebrauchten Bild von in einen Kasten eingeschlossenen Wellen, die durch die Potentialwände hindurchtreten, erfassen. Die Frage, ob die durch die Potentialschwelle hindurchgegangenen Elektronen ihre Polarisation behalten, wird in Abschnitt VI behandelt.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Atomelektron durch das Feld eines anfliegenden Elektrons gerichtet aus den orientierten Atomen herauszuholen. Die Polarisation der vom getroffenen Atom ausgehenden Welle wird aber natürlich durch die mitgezählten gestreuten Primärelektronen herabgesetzt. Der Elektronenstoß nimmt auch insofern eine Ausnahmestellung ein, als die Ionisierungsenergie gar nicht aufgebracht werden braucht, weil die Atomelektronen durch Austausch in der Streuwelle auftreten können.

10) L. Nordheim und R. H. Fowler, Proc. R. Soc. **119**, 173, 1928.

IV. Ein Prinzip zum Nachweis des Polarisationszustandes einer laufenden Welle.

Zur näheren Untersuchung der Verhältnisse beim Elektronenstoß an gerichteten Atomen wenden wir die Bornsche Stoßrechnung auf unser Problem an, und zwar unter Berücksichtigung von Austauscheffekten, bzw. des Pauliprinzips, wie es Oppenheimer¹¹⁾ und im Anschluß an diese Arbeit Mott¹²⁾ schon getan haben. Die Rechnung führt einmal die Schlußüberlegung von Abschnitt 3 durch; sie wird aber gleichzeitig das Prinzip eines „Analysators“ für die polarisierten Elektronenwellen liefern. Wir erhalten unser Ergebnis etwas einfacher als die genannten Autoren.

Betrachten wir den Stoß eines freien Elektrons auf ein wasserstoffähnliches Atom. Die Diracgleichung dieses 2-Körperproblems lautet:

$$V_{21} \varphi_n(1) \psi_\kappa(2) - V_{12} \varphi_n(2) \psi_\kappa(1) + \left[L_1 + L_2 + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} + E_n + E_\kappa \right] \zeta = 0.$$

Man sieht, daß die Funktion ζ sich als antisymmetrisch in den Koordinaten herausstellen muß, da das von ζ freie Glied antisymmetrisch und der Differentialoperator symmetrisch ist. Es ist nun gleichgültig, ob man, um zu einer Lösung zu gelangen, ζ nach $\varphi(1)$ mit Koeffizienten, die von 2 abhängen, oder nach $\varphi(2)$ mit Koeffizienten, die von 1 abhängen, entwickelt; beide Entwicklungen müssen natürlich dieselbe, in den Koordinaten antisymmetrische Lösung ζ wiedergeben. Man sieht den Entwicklungen die Antisymmetrie in 1 und 2 und ihre Identität nicht ohne weiteres an, man überzeugt sich aber leicht qualitativ, daß Glieder im diskreten Spektrum der Entwicklung nach $\varphi(2)$ im kontinuierlichen Spektrum der Entwicklung nach $\varphi(1)$ enthalten sind und umgekehrt; so entsteht auch die Antisymmetrie jeder einzelnen Entwicklung¹³⁾.

Wählen wir etwa die Entwicklung nach $\varphi(2)$ mit den Koeffizienten $\chi_{(n)}(1)$ und machen die übliche Vernachlässigung des Produktes: Störungsenergie mal Störungsfunktion, dann resultiert:

$$\begin{aligned} & \sum_m \int (V_{12} \varphi_n(2) \psi_\kappa(1) \\ & - V_{21} \varphi_n(1) \psi_\kappa(2)) \bar{\varphi}_m(2) d\tau_2 \varphi_m(2) \\ & = \sum_m [E_n - E_m + E_\kappa + L_1] \chi_{(m)}(1) \varphi_m(2), \end{aligned} \quad (6a)$$

11) J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **32**, 661, 1928.

12) N. F. Mott, Proc. R. Soc. **125**, 222, 1929.

13) S. dazu: E. Fues, Sommerfeldfestschrift: Probleme der modernen Physik, Leipzig, 1928, I, Anhang.

tet:

$$\left[L_1 + L_2 + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} + E_n + E_\kappa \right] (\psi_{n\kappa} + \zeta) = 0.$$

L_1 und L_2 sind die an den Koordinaten (einschließlich der Spinkoordinate) 1 und 2 angreifenden Operatoren der kräftefreien Diracgleichung (multipliziert mit c , s. Gl. (1)), E_n der Eigenwert aus dem diskreten Teil des Wasserstoffspektrums, E_κ der Eigenwert der laufenden Welle. $\psi_{n\kappa}$ bedeutet die im ganzen, d. h. gegenüber gleichzeitiger Vertauschung von Orts- und Spinkoordinaten, antisymmetrische Ausgangsfunktion $\varphi_n(1) \psi_\kappa(2) - \varphi_n(2) \psi_\kappa(1)$ (sie besteht aus 16 Dirackomponenten), worin φ_n eine Wasserstoffeigenfunktion und ψ_κ eine laufende Welle darstellt. Mit den Abkürzungen $\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_{12}} = V_{12}$ und $\frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} = V_{21}$ für die Störungsenergie bekommt man für die Störungsfunktion ζ die Diff.-Gl.:

also für jeden Koeffizienten von $\varphi(2)$:

$$\begin{aligned} & \int V_{12} \varphi_n(2) \bar{\varphi}_m(2) d\tau_2 \psi_\kappa(1) \\ & - \int V_{21} \psi_\kappa(2) \bar{\varphi}_m(2) d\tau_2 \varphi_n(1) \\ & = [L_1 + E_\kappa + E_n - E_m] \chi_{(m)}(1). \end{aligned} \quad (6b)$$

Wir haben damit die bekannte Formel der Bornschen Stoßrechnung vor uns, nur gehören zu jedem Übergang des Atoms hier zwei Quellverteilungen für die gestreute Welle (wie zum erstenmal von Oppenheimer¹¹⁾ in die Bornsche Stoßrechnung eingeführt wurde) und bedeuten die Gleichungen (6b) Diracgleichungen.

Die inhomogene Diracgleichung von der Form $[E + L] \chi = \varrho$ führt streng zu den Schrödingergleichungen für die 1- und 2-Komponenten von χ :

$$\begin{aligned} & [(E^2 - m^2 c^4) + c^2 \hbar^2 \Delta] \chi^1 \\ & = (E + m c^2) \varrho^1 - c(p - i q) \varrho^4 - c r \varrho^3 \\ & [(E^2 - m^2 c^4) + c^2 \hbar^2 \Delta] \chi^2 \\ & = (E + m c^2) \varrho^2 - c(p + i q) \varrho^3 + c r \varrho^4. \end{aligned}$$

Da wir hier in unrelativistischer Näherung weiterrechnen wollen, können wir dafür schreiben:

$$\begin{aligned} & \left| (E - m c^2) + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \chi^1 = \varrho^1 \\ & \left| (E - m c^2) + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \chi^2 = \varrho^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Nennen wir den (mit einer Konstanten multiplizierten) Schrödingerschen Differentialoperator in der eckigen Klammer von (7) abgekürzt $[S_m]$,

dann wird nach (7) aus (6b):

$$\begin{aligned} [S_m] \chi_{(m)}^1(1) &= \int V_{12} \varphi_n(2) \bar{\varphi}_m(2) d\tau_2 \psi_n^1(1) \\ &\quad - \int V_{21} \psi_n(2) \bar{\varphi}_m(2) d\tau_2 \varphi_n^1(1) \\ [S_m] \chi_{(m)}^2(1) &= \int V_{12} \varphi_n(2) \bar{\varphi}_m(2) d\tau_2 \psi_n^2(1) \\ &\quad - \int V_{21} \psi_n(2) \bar{\varphi}_m(2) d\tau_2 \varphi_n^2(1). \end{aligned} \quad (8a)$$

Wir betrachten nun einen Stoß, bei dem das Atom, bis auf eine eventuelle Änderung der Spinrichtung, in seinem Energiezustand bleibt, setzen also

$$\begin{aligned} [S] \chi^1(1) &= \int V_{12} \varphi_a(2) \bar{\varphi}_a(2) d\tau_2 \psi^1(1) - \int V_{21} \psi(2) \bar{\varphi}_a(2) d\tau_2 \varphi_a^1(1) \\ [S] \chi^2(1) &= \int V_{12} \varphi_a(2) \bar{\varphi}_a(2) d\tau_2 \psi^2(1) - \int V_{21} \psi(2) \bar{\varphi}_a(2) d\tau_2 \varphi_a^2(1) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} [S] \chi^{1'}(1) &= - \int V_{21} \psi(2) \bar{\varphi}_\beta(2) d\tau_2 \varphi_a^1(1) \\ [S] \chi^{2'}(1) &= - \int V_{21} \psi(2) \bar{\varphi}_\beta(2) d\tau_2 \varphi_a^2(1), \end{aligned} \quad (8b)$$

da $\varphi_a \varphi_\beta = 0$ ist, wenn φ_a und φ_β entgegengesetzten Spinrichtungen zugehören. χ' bedeutet die unter Umklappung des Atomspins gestreute Welle, die zum Atomübergang $\alpha \rightarrow \beta$ gehört.

In unrelativistischer Näherung sind nun die Komponenten 1 und 2 beide Lösungen derselben Schrödingergleichung und unterscheiden sich nur durch konstante Amplituden, durch die die

$E_n = E_m$. Ohne äußeres Feld haben wir zwei linear unabhängige Funktionen, entsprechend den beiden Spineinstellungen im Atom, die zum gleichen Term gehören. Wir nennen sie φ_a und φ_β . (Die Indizes α und β sind spezielle unter den n und m !) Vor dem Stoß sei die Eigenfunktion φ_a angeregt gewesen, wir betrachten die beiden Streuwellen, die zu den Übergängen $\alpha \rightarrow \alpha$ und $\alpha \rightarrow \beta$ gehören. Wir erhalten aus (8a), indem wir die jetzt überflüssigen Eigenfunktionsindizes — außer α und β — fortlassen:

Richtung des Spins festgelegt ist⁴). Wir schreiben also $\psi^1 = A\psi^0$, $\psi^2 = B\psi^0$, $\varphi_a^1 = C\varphi^0$, $\varphi_a^2 = D\varphi^0$, $\varphi_\beta^1 = C'\varphi^0$, $\varphi_\beta^2 = D'\varphi^0$, wobei A, B, C, D, C', D' komplexe Konstanten und ψ^0, φ^0 Lösungen der Schrödingergleichung bedeuten. Hiermit schreiben wir die Lösungen von (8) unter Fortlassung der belanglosen gemeinsamen Konstanten:

$$\begin{aligned} \chi^1 &= \frac{e^{ikr}}{r} ((CC + DD) Af - (A\bar{C} + B\bar{D}) Cg) \\ \chi^2 &= \frac{e^{ikr}}{r} ((C\bar{C} + D\bar{D}) Bf - (A\bar{C} + B\bar{D}) Dg) \\ \chi^{1'} &= \frac{e^{ik'r}}{r} (- (A\bar{C}' + B\bar{D}') Cg) \\ \chi^{2'} &= \frac{e^{ik'r}}{r} (- (A\bar{C}' + B\bar{D}') Dg), \end{aligned} \quad (9a)$$

worin $k = \frac{mv}{h}$ (v : Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen) zunächst $= k'$ ist und f und g durch folgende Gleichungen definiert sind:

$$\begin{aligned} f \frac{e^{ikr}}{r} &= \int \frac{e^{ik'r}}{r} \int V_{12} \varphi^0(2) \bar{\varphi}^0(2) d\tau_2 \psi^0(1) d\tau_1 \\ g \frac{e^{ikr}}{r} &= \int \frac{e^{ik'r}}{r} \int V_{21} \psi^0(2) \bar{\varphi}^0(2) d\tau_2 \varphi^0(1) d\tau_1, \end{aligned} \quad (9b)$$

f und g sind Funktionen des Streuwinkels.

Man sieht, daß die gestrichene Welle in (9), die einem Umklappen des Atomelektrons entspricht, nur durch das „Austauschintegral“ g zustandekommt. Für $g = 0$ hätte bei beliebigem C und D , also beliebiger Atomorientierung, die auslaufende Welle dieselbe Polarisation wie die einlaufende.

Zunächst würden die gestrichenen und ungestrichenen Wellen interferenzfähig sein, zur Berechnung des Streustroms ist jedoch zu bedenken, daß die geringste Störung — etwa durch das erd-

magnetische Feld — die Entartung $\alpha - \beta$ aufheben würde. Wir denken die Entartung und damit die genaue Gleichheit von k und k' tatsächlich beseitigt. Dann interferieren die gestrichenen und die ungestrichenen χ nicht miteinander. Außerdem interferieren, wie aus (2b) hervorgeht, die 1- und 2-Komponenten nicht miteinander; der gesamte Streustrom ist also die Summe von vier inkohärenten Strömen.

Wenn man A, B, C, D phasenunabhängig und von gleichem Absolutwert nimmt, erhält man so aus (9) die Streuformeln für den Stoß unge-

richteter Elektronen gegen ungerichtete Atome, die von Oppenheimer¹¹⁾ von der Schrödingergleichung ausgehend abgeleitet und von Mott¹²⁾ durch eine ähnliche Rechnung als Lösung der Diracgleichung in unrelativistischer Näherung bestätigt wurden.

Bei Verwendung gerichteter Atome ist die gestreute Welle zum Teil in der Richtung der Atommagnete polarisiert. Setzen wir in (9) $D = 0$, $C = 1$, $D' = 1$, $C' = 0$, benutzen also ursprünglich in der negativen Z -Richtung polarisierte Atome, dann resultieren die beiden auslaufenden Elektronenwellen*):

$$\begin{cases} r e^{-i k r} \chi^1 = A_0 (f_0 - g_0) \\ r e^{-i k r} \chi^2 = B_0 f_0 \end{cases} \quad \begin{cases} r e^{-i k' r} \chi^{1'} = -B_0 g_0 \\ r e^{-i k' r} \chi^{2'} = 0 \end{cases} \quad (10)$$

die wegen der Aufhebung der Entartung nicht miteinander interferieren sollen. Wenn die einfallende Welle unpolarisiert war, also $A_0 = B_0$ und phasenunabhängig voneinander, dann haben wir in den gestreuten Wellen (10) eine partielle Polarisation in der Z -Richtung.

Derselbe Stoßversuch liefert auch eine prinzipiell mögliche Methode zum Nachweis der Polarisation. Wir denken uns dazu wieder ein orientiertes gestoßenes Atom. Die Richtung seines magnetischen Moments sei durch die Polarwinkel $\pi - \vartheta$ und $\omega + \pi$ vor dem Stoß gegen die Z -Achse festgelegt. Nach (3) muß man dazu den komplexen Amplituden die Werte

$$\begin{aligned} C &= \cos \frac{\vartheta}{2} & C' &= \sin \frac{\vartheta}{2} \\ D &= e^{i\omega} \sin \frac{\vartheta}{2} & D' &= -e^{i\omega} \cos \frac{\vartheta}{2} \end{aligned} \quad (11)$$

geben. Man überzeugt sich hiermit auch nachträglich von dem Verschwinden von $\varphi_a \bar{\varphi}_b$, von dem in Gleichung (9) schon Gebrauch gemacht wurde.

Die Gesamtintensität — ohne die Stromwirbel — der vier Wellen aus Gl. (9) wird jetzt (multipliziert mit r^2 , das wir fortlassen, da wir ohnehin die Kugelwelle hier immer durch eine ebene annähern wollen)

$$I = A\bar{A} + B\bar{B} (f\bar{f} + g\bar{g}) - \left(A\bar{A} \cos^2 \frac{\vartheta}{2} + B\bar{B} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + AB \sin \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2} e^{i\omega} + AB \sin \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2} e^{-i\omega} \right) (g\bar{f} + \bar{g}f). \quad (12a)$$

Nehmen wir etwa die einfallende Welle durch die Wahl $B = 0$, $|A|^2 = 1$ in der negativen Z -Richtung polarisiert an, dann wird die gestreute Intensität I bis auf einen Proportionalitätsfaktor:

$$I = (f\bar{f} + g\bar{g} - \frac{1}{2}g\bar{f} - \frac{1}{2}\bar{g}f) - \frac{1}{2}(g\bar{f} + \bar{g}f) \cos \vartheta, \quad (12b)$$

hat also bei festgehaltenem Streuwinkel ihre Extrema bei $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$, d. h. wenn der Atommagnet parallel und antiparallel zum Vektor $\mathfrak{M}$ der laufenden Welle steht.

Hierin haben wir das Experiment, das uns prinzipiell gestattet, für beliebige laufende Wellen, wenn wir sie nur in einem Bereich, der groß ist gegen Atomdimensionen, durch eine ebene Welle annähern dürfen, die Richtung des Polarisationsvektors anzugeben.

Wir weisen nun noch die Polarisation der Wellen (10) auf diese Weise durch eine zweite Streuung an orientierten Atomen nach. Es fallen also auf das in der Richtung $\pi - \vartheta$, $\omega + \pi$ orientierte Atom zwei inkohärente Diracwellen, die das Resultat der ersten Streuung sind. Dann ergeben sich nach der zweiten Streuung vier inkohärente Diracwellen, deren jede aus zwei nicht interferierenden Komponenten besteht. Aus (10), (11) und (12a) folgt die Gesamtintensität der acht vom zweiten Atom gestreuten Wellen — wobei wir die einfallende und die einmal gestreute Welle ab-

geblendet denken — zu:

$$\begin{aligned} I = & 2(g_0\bar{g}_0 + f_0\bar{f}_0 - \frac{1}{2}g_0\bar{f}_0 - \frac{1}{2}\bar{g}_0f_0)(g\bar{g} + f\bar{f} - \frac{1}{2}g\bar{f} - \frac{1}{2}\bar{g}f) \\ & - (g_0\bar{g}_0 - \frac{1}{2}g_0\bar{f}_0 - \frac{1}{2}\bar{g}_0f_0)(g\bar{f} + \bar{g}f) \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (13)$$

(Vergleiche dazu die Arbeit von Mott¹²⁾, der durch Behandlung der zweifachen Streuung als Drei-Körperproblem eine ähnliche Formel ableitet.)

Die Aussagen über unelastische Streuung sind in (10) — (13) mit enthalten, für diese Fälle bekämen nur f und g eine andere Bedeutung. Auf die zahlenmäßige Diskussion verzichten wir, da sich das unserer Betrachtung zugrunde gelegte Experiment technisch kaum durchführen läßt und die Verhältnisse bei Verwendung eines Magneten durch unser Modell doch nur ganz qualitativ erfaßt werden können.

V. Die Beeinflussung der Polarisation durch ein Magnetfeld.

Schließlich sei die Beeinflussung von polarisierten Elektronenwellen durch ein homogenes Magnetfeld kurz betrachtet. Eine allgemeine mehr qualitative Diskussion dieses Punktes findet sich in dem zitierten Aufsatz von Landé¹⁾. Unser Ziel ist es, das Verhalten der polarisierten Elektronenwelle im Magnetfeld gemäß den vorangegangenen Überlegungen aus den zugehörigen Lösungen der Diracgleichung abzuleiten.

*) Wir geben hier den Index 0, um f und g zur Kennzeichnung eines 2ten Streuprozesses der einmal gestreuten Welle aufzuheben.

Diese liefert bei Anwesenheit nur magnetischer Kräfte für ψ^1 und ψ^2 streng die Diff.-Gl. 2. Ordnung:

$$\begin{aligned} & \left(\left(\frac{E}{c} \right)^2 - m^2 c^2 - \frac{e^2}{c^2} \mathfrak{A}^2 \right) \psi^1 + \hbar^2 \Delta \psi^1 \\ & - \frac{e}{c} \hbar (H_z \psi^1 - i H_y \psi^2 + H_x \psi^2) \\ & - 2 \frac{e}{c} \frac{\hbar}{i} \mathfrak{A} \nabla \psi^1 = 0 \\ & \left(\left(\frac{E}{c} \right)^2 - m^2 c^2 - \frac{e^2}{c^2} \mathfrak{A}^2 \right) \psi^2 + \hbar^2 \Delta \psi^2 \\ & + \frac{e}{c} \hbar (H_z \psi^2 - i H_y \psi^1 - H_x \psi^1) \\ & - 2 \frac{e}{c} \frac{\hbar}{i} \mathfrak{A} \nabla \psi^2 = 0. \end{aligned} \quad (14a)$$

Für ein homogenes Feld in der Z -Richtung, also

$$A_x = -\frac{H}{2} y, \quad A_y = \frac{H}{2} x \text{ wird daraus:}$$

$$\begin{aligned} & \left(\left(\frac{E}{c} \right)^2 - m^2 c^2 - \frac{e^2 H^2}{c^2 4} (x^2 + y^2) \right) \psi \\ & + \hbar^2 \Delta \psi \mp \frac{e \hbar}{c} H \psi - 2 \frac{e}{c} \frac{\hbar}{i} \mathfrak{A} \nabla \psi = 0, \end{aligned} \quad (14b)$$

worin das obere Vorzeichen für ψ^1 , das untere für ψ^2 gelten soll.

Eine Lösung dieser Diff.-Gl., die Kreisbahnen entspricht, ist von Alexandrow¹⁴⁾ angegeben worden. Wir übernehmen sie in etwas erweiterter Form für Spiralbahnen, indem wir an-

$$\text{setzen } \psi = e^{k \ln(x+iy) - \frac{eH}{2c\hbar} \frac{x^2+y^2}{2} + \frac{i}{\hbar} p z}.$$

Geht man hiermit in (14b) ein, dann bekommt man für die Konstanten k_1, p_1, k_2, p_2 die Bestimmungsgleichungen:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{E}{c} \right)^2 - m^2 c^2 - 2 k_1 \frac{e \hbar H}{c} - p_1^2 - 2 \frac{e}{c} \hbar H = 0 \\ & \left(\frac{E}{c} \right)^2 - m^2 c^2 - 2 k_2 \frac{e \hbar H}{c} - p_2^2 = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

k hängt mit dem klassischen Bahnradius a durch $k = a^2 \frac{eH}{2c\hbar}$ zusammen, wovon man sich durch Aufsuchen des Dichtemaximums leicht überzeugt. Die Unbestimmtheit von k und p läßt die Aufteilung der zur Verfügung stehenden Energie auf Umlaufenergie und Translationsenergie in Feldrichtung, bzw. die Neigung der Spiralbahnen noch offen. Durch die Wahl des Nullpunktes für x und y haben wir die Achse des Zylinders

festgelegt, auf dem die Bahnen liegen. Die Lösung entspricht nicht einzelnen Spiralbahnen mit bestimmten Anfangspunkt, sondern einem in Feldrichtung verschmierten Band, so daß das Dichtemaximum gleichmäßig, und nicht in Spiralen auf einem Zylindermantel verteilt ist. Mit demselben Recht, mit dem man sich aus der ebenen Welle stets einen mehr oder weniger breiten Strahl ausblendet, können wir uns hier zum Schluß eine einzelne Spiralbahn ausgeblendet denken, ohne daß wir theoretisch darauf Rücksicht zu nehmen brauchen, wenn nur die Blende groß gegen die Wellenlänge bleibt. Es muß dann auch die Ganghöhe der Spirale sehr groß gegen die Wellenlänge sein, was praktisch stets der Fall ist, solange man sich nicht dem anderen Grenzfall der reinen Kreisbahn nähert.

Schreiben wir in unserer Lösung noch $r e^{i\varphi}$ für $x + iy$, dann sind die beiden Eigenfunktionen:

$$\begin{aligned} \psi^1 &= A r^{k_1} e^{i k_1 \varphi} e^{-\frac{eH}{2c\hbar} \frac{r^2}{2} + \frac{i}{\hbar} p_1 z} \\ \psi^2 &= B r^{k_2} e^{i k_2 \varphi} e^{-\frac{eH}{2c\hbar} \frac{r^2}{2} + \frac{i}{\hbar} p_2 z}. \end{aligned} \quad (16)$$

Aus ihnen konstruieren wir, indem wir A und B reell nehmen nach (2c) den Vektor $\mathfrak{M}$:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_x &= -2 A B r^{k_1+k_2} e^{-\frac{eH}{c\hbar} \frac{r^2}{2}} \cdot \cos \alpha \\ \mathfrak{M}_y &= -2 A B r^{k_1+k_2} e^{-\frac{eH}{c\hbar} \frac{r^2}{2}} \cdot \sin \alpha \\ \mathfrak{M}_z &= -(A^2 r^{2k_1} - B^2 r^{2k_2}) e^{-\frac{eH}{c\hbar} \frac{r^2}{2}} \end{aligned}$$

mit der Abkürzung

$$\alpha = (k_2 - k_1) \varphi + \frac{1}{\hbar} (p_2 - p_1) z \quad (17b)$$

und der aus (15) folgenden Bedingung

$$p_2^2 - p_1^2 + 2 \frac{e}{c} \hbar H (k_2 - k_1 - 1) = 0. \quad (17c)$$

Um nun das Verhalten einer polarisierten Welle verfolgen zu können, muß in irgendeinem Bereich die Polarisationsrichtung vorgegeben werden. Nehmen wir etwa an, daß $\mathfrak{M}$ für einen bestimmten Wert von z unabhängig von φ eine bestimmte Richtung hat, dann müssen wir $k_1 = k_2$

wählen, und damit $p_2^2 - p_1^2 = 2 \frac{e}{c} \hbar H$. Mit $p_0 = \frac{p_1 + p_2}{2}$ schreiben wir hierfür $p_2 - p_1 = \frac{e \hbar H}{p_0 c}$ und schließlich:

$$\alpha = \frac{eH}{p_0 c} \cdot z. \quad (18)$$

Das Moment in der Z -Richtung ist von z unabhängig und verschwindet für $A = B$. Man sieht

14) W. Alexandrow, Zeitschr. f. Phys. 56, 818, 1929. Ann. d. Phys. 2, 477, 1929.

aus (17) und (18), daß der Anteil von $\mathfrak{M}$ senkrecht zu den Feldlinien mit wachsendem z gleichmäßig um die Feldlinien rotiert. Die Periode beträgt $\lambda = \frac{2\pi p_0 c}{eH}$. Das ist auch gerade die Länge, auf der ein Elektron mit der Impulskomponente p_0 in Feldrichtung die Kreisbahn von beliebigem Radius senkrecht zu den Feldlinien einmal durchläuft.

Betrachten wir noch den anderen Grenzfall, nämlich $p_1 = p_2$, was Vorgabe einer in der z -Richtung konstanten Polarisation für einen bestimmten Wert von r und φ bedeutet, dann wird nach (17b) $k_2 - k_1 = 1$. Die Spin-komponente senkrecht zum Feld macht gerade auf der vollständigen Kreisbahn einen Umlauf. Die Komponente in Feldrichtung ist von 0 verschieden und in ihrer Größe von r abhängig. Da aber der Spin — mit der Dichte — nur in einem kleinen Bereich von r merklich von 0 verschieden ist, kann man durch Wahl der Konstanten A und B die Z -Komponente fast zum Verschwinden bringen.

Es scheint durchaus möglich, diese Aussagen der Diracschen Theorie durch Streuversuche im Magnetfeld experimentell zu prüfen. Läßt man die Materiewelle zwischen Polarisator und Analysator ein Magnetfeld durchlaufen, dann muß bei festgehaltener Stellung dieser beiden die Intensität, die hinter dem Analysator gemessen wird, sich periodisch mit der magnetischen Feldstärke ändern.

VI. Die Polarisation bei Reflexion und Durchgang durch Potentialschwellen. (Zusatz bei der Korrektur.)

In Abschn. III haben wir den Beweis dafür offen gelassen, daß auch bei der Elektronenextraktion durch hohe Felder diese ihre Polarisation, die sie im stationären Zustand hatten, beibehalten. Wir fügen den Beweis im Anschluß an das von Nordheim und Fowler gebrauchte Bild¹⁵⁾ als besonderen Abschnitt an, da die Frage der Beeinflussung des Polarisationszustandes bei Reflexion und Brechung überhaupt einiger kurzer Bemerkungen bedarf. Daß sich durch Reflexion an einer Potentialwand — im Gegensatz zur Optik — keine Polarisation erzeugen läßt, ist in einer Note von Frenkel¹⁵⁾ gezeigt und kürzlich von Alexandrow¹⁶⁾ noch einmal ausführlicher behandelt worden. Beide Autoren untersuchen nicht, ob und inwieweit der Zustand einer gegebenen

polarisierten Welle bei Reflexion und Brechung eine Änderung erfährt.

Wir betrachten deshalb zunächst noch einmal den Durchgang einer ebenen Welle durch eine glatte Potentialwand. Die einfallende Welle schreite senkrecht zur Z -Richtung fort, der Potentialsprung von 0 auf V liege in der X - Z -Ebene, also bei $y = 0$. Aus (1b) sieht man, daß die Komponenten von ψ der Diff.-Gl.

$$\left[\left(\frac{E + eV}{c} \right)^2 - m^2 c^2 \right] \psi + \hbar^2 \Delta \psi = 0$$

gehörten. Wir haben also, wenn wir gleich die reflektierte Welle hinzufügen und die Konstanten im Exponenten so wählen, daß sich die Randbedingungen befriedigend lassen, als Lösung im ersten Medium $A e^{\frac{i}{\hbar}(p x + q y)} + R e^{\frac{i}{\hbar}(p x - q y)}$ und für die in das zweite Medium eindringende Welle $F e^{\frac{i}{\hbar}(p x + q^* y)}$. Die Konstanten gehorchen den Gleichungen*):

$$p^2 + q^2 = \left(\frac{E}{c} \right)^2 - m^2 c^2$$

$$p^2 + q^{*2} = \left(\frac{E + eV}{c} \right)^2 - m^2 c^2.$$

Durch die letzten beiden Gleichungen von (1b) sind die 1- und 4-Komponente, bzw. die 2- und 3-Komponente miteinander verknüpft, und zwar bei der ebenen Welle so, daß sich die 3- und 4-Komponenten nur durch konstante Faktoren von den 1- und 2-Komponenten unterscheiden.

Mit den Abkürzungen C und C^* für $\frac{E}{c} + mc$ und $\frac{E + eV}{c} + mc$ schreiben wir:

$$A^3 = -\frac{1}{C}(p - iq)A^2; \quad R^3 = -\frac{1}{C}(p + iq)R^2;$$

$$F^3 = -\frac{1}{C^*}(p - iq^*)F^2;$$

$$A^4 = -\frac{1}{C}(p + iq)A^1; \quad R^4 = -\frac{1}{C}(p - iq)R^1;$$

$$F^4 = -\frac{1}{C^*}(p + iq^*)F^1. \quad (19)$$

Wie Klein¹⁷⁾ gezeigt hat, ist als Randbedingung nur Stetigkeit aller 4 Komponenten zu verlangen. Man sieht aus unseren Gleichungen, daß die Forderung der Stetigkeit der 3- und 4-

*) Wir benutzen in diesem Abschnitt die Buchstaben p und q für die Konstanten der ebenen Welle (sie entsprechen den klassischen Impulskomponenten), und nicht als Operatoren wie in Abschnitt I. Diese schreiben wir hier nach (1a) aus.

17) O. Klein, Zeitschr. f. Phys. 53, 157, 1929.

15) J. Frenkel, Comptes Rendus, 188, 153, 1929.

16) W. Alexandrow, Zeitschr. f. Phys. 60, 387, 1930.

Komponente an die Stelle der Forderung der Stetigkeit der ersten Ableitung bei Schrödinger tritt. Da wir die p und q schon geeignet gewählt haben, lauten unsere vier Randbedingungen $A + R = F$ ausgeschrieben

$$A^1 + R^1 = F^1;$$

$$\frac{1}{C} [(\rho + iq)A^1 + (\rho - iq)R^1] = \frac{1}{C^*} (\rho + iq^*)F^1;$$

$$A^2 + R^2 = F^2;$$

$$\frac{1}{C} [(\rho - iq)A^2 + (\rho + iq)R^2] = \frac{1}{C^*} (\rho - iq^*)F^2.$$

Mit den Abkürzungen $p' = \frac{C}{C^*} p$ und $q' = \frac{C}{C^*} q^*$ schreiben wir das Ergebnis für die durchgehende Welle

$$F^1 = \frac{2iq}{p' - p + i(q' + q)} A^1 \quad (21)$$

$$F^2 = \frac{-2iq}{p' - p - i(q' + q)} A^2$$

oder bei reellem q' :

$$F^1 = \varrho e^{iq} A^1 \quad F^2 = \varrho e^{-iq} A^2 \quad (22a)$$

mit

$$\varrho^2 = \frac{4q^2}{(p' - p)^2 + (q' + q)^2}, \quad \text{tg } \varphi = \frac{p' - p}{q' + q} = \frac{p(C - C^*)}{q^* C + q C^*} \quad (22b)$$

Gibt man nach Gl. (3) die Polarisation der einfallenden Welle durch die Winkel ϑ und ω vor, setzt also

$$A^1 = \sin \frac{\vartheta}{2}; \quad A^2 = -e^{i\omega} \cos \frac{\vartheta}{2},$$

dann wird

$$F^1 = \varrho \sin \frac{\vartheta}{2} e^{iq} \quad F^2 = -\varrho \cos \frac{\vartheta}{2} e^{i(\omega - q)}, \quad (22c)$$

also die Polarisation der durchgegangenen Welle

$$\left. \begin{aligned} A^1 + R^1 &= F^1 + G^1 & (\rho + iq)A^1 + (\rho - iq)R^1 &= (\rho' + iq')F^1 + (\rho' - iq')G^1 \\ F'e^{iq^*d} + G^1e^{-iq^*d} &= B^1e^{iq^*d}; & (\rho' + iq')F^1e^{iq^*d} + (\rho' - iq')G^1e^{-iq^*d} &= (\rho + iq)B^1e^{iq^*d} \end{aligned} \right\} \quad (23a)$$

$$\left. \begin{aligned} A^2 + R^2 &= F^2 + G^2 & (\rho - iq)A^2 + (\rho + iq)R^2 &= (\rho' - iq')F^2 + (\rho' + iq')G^2 \\ F^2e^{iq^*d} + G^2e^{-iq^*d} &= B^2e^{iq^*d}; & (\rho' - iq')F^2e^{iq^*d} + (\rho' + iq')G^2e^{-iq^*d} &= (\rho - iq)B^2e^{iq^*d} \end{aligned} \right\} \quad (23b)$$

Durch Auflösung von (23a) und (23b) bekommt man für beide Komponenten dieselbe Beziehung zwischen einfallender und auslaufender Amplitude:

$$B^{1,2} = \frac{4qq'e^{\frac{i}{\hbar}(q^* - q)d}}{(\rho' - p)^2 + (q' + q)^2 - e^{\frac{i}{\hbar}q^*d}[(\rho' - p)^2 + (q' - q)^2]} \cdot A^{1,2}. \quad (24)$$

*) Die Amplituden R und F haben in diesem Beispiel natürlich andere Zahlenwerte als im vorhergehenden.

eine andere. Man überzeugt sich nämlich nach (2c) leicht, daß eine Drehung von 2φ des Vektors $\mathfrak{M}$ um die physikalisch ausgezeichnete Z -Richtung stattgefunden hat. φ ist nach (22b) um so größer, je größer p im Vergleich zu q ist, also je schräger die Welle auftritt. φ ist aber im ganzen wegen $\frac{C - C^*}{C + C^*} \sim \frac{eV}{2mc^2}$ nur von relativistischer Größenordnung.

Die reflektierte Welle erleidet eine Drehung der Polarisationsrichtung um dieselbe Achse und von gleicher Größenordnung.

Wir betrachten jetzt den Durchgang durch eine Potentialschwelle — deren Potential auch höher als die kinetische Energie der auftretenden Welle sein kann — um die nach dem eben abgeleiteten Resultat schon naheliegende Vermutung, daß hierbei keine in Betracht kommende Änderung des Polarisationszustandes eintritt, sicher zu stellen. Wenn eine Drehung von $\mathfrak{M}$ einträte, die vom Einfallswinkel der polarisierten Welle abhinge, dann würden bei allseitiger Inzidenz auf der Einfallsseite die durchgehenden Wellen verschieden polarisiert sein. Wendet man dieses Bild auf die Elektronenextraktion aus einem Magneten durch hohe Felder an, dann wäre nur eine mehr oder weniger unvollständige Polarisation der austretenden Welle zu erwarten.

Innerhalb der Potentialschwelle, zwischen den Ebenen $y = 0$ und $y = d$ stellt jetzt $F e^{\frac{i}{\hbar}(\rho x + q^* y)}$ + $G e^{\frac{i}{\hbar}(\rho x - q^* y)}$ eine allgemeine Lösung dar. Auf der Einfallsseite ist die Lösung wie vorher $A e^{\frac{i}{\hbar}(\rho x + q y)}$ + $R e^{\frac{i}{\hbar}(\rho x - q y)^*}$, die auslaufende Welle sei $B e^{\frac{i}{\hbar}(\rho x + q y)}$. Das Potential links und rechts der Schwelle ist $= 0$.

Mit den früheren Abkürzungen erhalten wir für die 1- und 2-Komponenten aus den beiden Randbedingungen die 2×4 -Gleichungen:

Es bleibt also — im Gegensatz zur einfachen Brechung — das Verhältnis von Amplituden und Phasen der 1- und 2-Komponente (d. h. die Polarisierung), auch beim schrägen Durchtritt durch eine Potentialschwelle mit ebenen Wänden ungeändert, gleichgültig, ob q innerhalb der Schwelle reell oder imaginär ist. Das kommt durch das quadratische Auftreten der q in dem Faktor, der die Amplituden verknüpft, also durch die zweifache Brechung. Es ist anschaulich plausibel, daß die beim ersten Durchtritt erfolgte Änderung der Polarisation beim zweiten Durchtritt wieder rückgängig gemacht wird. Dagegen erfährt die reflektierte Welle R im allgemeinen eine Änderung der Polarisation.

Man wird annehmen können, daß, wenn die Potentialänderung nicht, wie hier vorausgesetzt, sprunghaft und an beiden Seiten der Schwelle in gleicher Weise erfolgt, die Beeinflussung der Polarisation beim Durchgang durch das Inhomogenitätsgebiet sicher nicht größer ist, als bei der einmaligen Brechung an der glatten Wand. Sie wird also immer noch zu vernachlässigen sein bei Versuchen, die die Herstellung polarisierter Materiewellen durch Elektronenextraktion aus Magneten mit Hilfe hoher Felder zum Ziele haben.

VII. Zusammenfassung.

Zunächst wird im Zusammenhang mit dem Bohrschen Satz von der prinzipiellen Unbeobachtbarkeit des Elektronenspins als Partikeleigenschaft die Frage nach der Möglichkeit des Nachweises einer Polarisation bei Materiewellen diskutiert. Im 2. Abschnitt wird (nach Darwin) aus dem Diracschen Stromausdruck ein Wirbelanteil als Wirkung des Spinnmoments gedeutet und hierdurch ein Vektor zur Kennzeichnung des Polarisationszustandes von Materiewellen gewonnen, der sich später auch bei Analysatorversuchen als maßgebend erweist. Die Analogie und die Unterschiede zur optischen Polarisation werden diskutiert. Abschnitt III gibt und begründet ein allgemeines Prinzip zur Herstellung von polarisierten Materiewellen, das darin besteht, gerichtet in stationären Zuständen befindliche Elektronen loszutrennen, ohne ihre Polarisationsrichtung zu ändern. Als Vorrat gerichteter Elektronen kommen die Leitungselektronen eines Magneten in Frage. In IV wird die Verwendung der Streuung einer Elektronenwelle an einem gerichteten Atom als „Analysator“ mathematisch behandelt. Mit den gewonnenen Vorstellungen wird auf Grund der strengen Lösungen der Diracgleichung das Verhalten von polarisierten Wellen im homogenen Magnetfeld und schließlich ihr Verhalten bei Reflexion und Durchgang durch elektrische Potentialschwellen untersucht.

Hannover, März 1930.

(Eingegangen 22. März 1930.)

Die longitudinale und transversale Elektro- und Magnetophotophorese¹⁾.

Von F. Ehrenhaft.

Viele sind der Ansicht, daß die Beschäftigung mit einzelnen Probekörpern (Pk.) an der Grenze der optischen Wahrnehmung²⁾, also mit Körpern der Größe 10^{-5} cm der Physik nicht viel Neues bringen könne. Denn die Entwicklung der neuen Physik hat in wunderbarer Weise gezeigt, wie die Materie in der atomaren und subatomaren Größenordnung beschaffen sein und wie sie sich aus den einzelnen Komponenten, aus den Protonen und Elektronen aufbauen soll. Andererseits ist die Physik der makroskopischen Materie und deren Bewegungserscheinungen fertig und das ausschlaggebende Moment, das in ihre Entwicklung eingegriffen hat, ist die Anwendung der Ergebnisse der Molekularphysik auf diese großen Körper.

Nach obiger Ansicht würde sich im Zwischengebiet an Körpern vorerwähnter Größenordnung nichts Neues finden lassen. Und doch ist bei aller Anerkennung des obigen Tatbestandes und seiner großen Fruchtbarkeit das Interesse an der submikroskopischen Materie für mich und viele andere nicht verloren gegangen, weil umgekehrt der Standpunkt gerechtfertigt ist, daß gerade die Beschäftigung mit der submikroskopischen Materie manchen Anschluß einsteils an die Molekularphysik, andererseits an die Feldphysik ermöglicht und weil man an solchen einzelnen Pk. noch Kräfte von der Größe 10^{-10} Dyn messend verfolgen kann.

Als typisches Beispiel möchte ich, bevor ich auf die Besprechung der eigentlichen neuartigen Erscheinungen komme, Sie an eine Reihe von Phänomenen erinnern. Alle diese Versuche haben das gemeinsame Kennzeichen, daß ein submikroskopischer Körper sichtbar gemacht wird durch die Beleuchtung mit einer sehr kleinen Lichtmenge, so daß die in ihm absorbierte Wärmemenge so klein bleibt, daß der Pk. nach wie vor in Äquipartition, also durchaus selbst auf der gleichen Temperatur mit dem umgebenden Medium bleibt. Ein solcher, von der Seite mit einer sehr schwachen Lichtmenge beleuchteter Körper, kann dann, falls er eine elektrische Ladung trägt (im elektrostatischen Felde) dazu benützt werden die Größe der von ihm getragenen Ladung zu bestimmen (Ehrenhaft-Millikansche Methode).

1) Vortrag gehalten am 11. März 1930 in der Chemisch-Physikalischen Gesellschaft in Wien gemeinsam mit dem Gauverein Wien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und der Ortsgruppe Wien der Deutschen Gesellschaft für technische Physik.

2) Vgl. hierzu meine Vorträge über die Physik submikroskopischer Körper; Physik. Zeitschr. **11**, 940, 1910; **18**, 352, 1917; **21**, 675, 1920; **27**, 859, 1926.

Ein solcher, im Temperatungleichgewicht mit dem umgebenden Gase befindlicher Pk. zittert in einer als Brownsche Bewegung in Gasen gekennzeichneten Erscheinung, deren Auffindung in Gasen mir 1907 gelang und deren ersten Vergleich mit der Theorie der Brownschen Bewegung von Einstein und Smoluchowsky ich damals vornahm. Die Ausmessung führte sodann zur Bestimmung der Loschmidtschen Zahl. Es war also durch die Messungen an submikroskopischen Pk. ein Anschluß an die Molekularphysik gegeben.

Andererseits ergibt sich unmittelbar der Anschluß an die Faradaysche Feldphysik, an Versuche, die jetzt nahezu 100 Jahre alt sind und mit unverminderter Stärke auch heute noch fortwirken.

Ich habe vor drei Jahren auseinandergesetzt¹⁾, daß man in einem inhomogenen vertikalen axial-symmetrischen Magnetfeld, dessen Kraftlinien von einer Spitze zu einer Platte laufen, einen diamagnetischen Körper gegen die Erdschwere ausschweben, und umgekehrt einen paramagnetischen Körper ausschweben kann, wenn man die Kraftlinien von einem unten befindlichen breiten Pol gegen eine oben befindliche Spitze laufen läßt, und daß man bei ganz schwacher Beleuchtung des Pk. die Suszeptibilität des Pk. auf einfache Weise bestimmen kann. Ganz ebenso kann man in einem inhomogenen axialsymmetrisch vertikal gerichteten elektrischen Feld, in dem die elektrischen Kraftlinien von einer Spitze zu einer Platte gerichtet sind, einen dielektrischen oder metallischen Pk., der ungeladen ist, ausschweben und so seine elektrischen Konstanten bestimmen. So lassen sich auf einfache Weise Faradays Versuche im mikroskopischen Gesichtsfeld ausführen.

Nimmt man dagegen ein homogenes elektrisches oder magnetisches Feld und bringt in dieses einen wie immer gearteten kugelförmigen oder nicht kugelförmigen Pk., dann kann der ungeladene Pk. von dem magnetischen oder elektrischen Felde bloß gerichtet werden. Er wird wohl durch die Schwere herunterfallen; was die Wirksamkeit der elektrischen oder magnetischen homogenen Felder anlangt, kann er sich dabei nur in die Richtung des Feldes einstellen. Dabei ergibt sich, wie schon Maxwell gezeigt hat, daß sich sowohl para- wie auch diamagnetische Körper mit ihrer Längsrichtung in die Richtung der Kraftlinien stellen.

Ich habe nur so weit ausgeholt, als es zum Verständnis des folgenden notwendig ist, und möchte nur noch betonen, daß es ohne weiteres

möglich ist, zu konstatieren, ob ein Pk. geladen oder ungeladen ist; denn ein geladener Pk. wird durch das elektrische Feld sofort aus dem Gesichtsfeld an die Platten gezogen, während der ungeladene Pk. sich typisch und leicht von diesem unterscheidet, weil er im Gesichtsfeld bleibt und nur durch langsame Fallbewegung schließlich verschwindet. Auch wenn man die Frequenz des Lichtes so auswählt, daß es kurzwellige Strahlen sind, die den Photoeffekt erzeugen, so läßt sich die photoelektrische Aufladung eines Pk. sofort erkennen, wie z. B. E. Meyer und Gerlach sowie A. Joffé im Kondensator gezeigt haben. Denn der photoelektrisch aufgeladene Pk. behält seine Ladung bei, bis er, durch Licht erregt, seine Ladung wieder ändert.

Sie müssen sich also für alle weiteren Dinge vor Augen halten, daß sich jede Umladung eines Pk. jederzeit erkennen läßt.

Alle diese Experimente beziehen sich jedoch auf eine solche Belichtung, daß man den Pk. als auf gleicher Temperatur mit dem Gase befindlich bezeichnen kann. Solange liegen die Verhältnisse begrifflich einfach. Die Schwierigkeiten treten mit einem Schlage ein, wenn wir den Lichtstrahl auf den Pk. konzentrieren, was ich vor Jahren tat, um einen weiteren Anschluß an die Feldphysik zu gewinnen und den Strahlungsdruck auf so kleine Pk. auszumessen. Historisch war es eigentlich so, daß ich die Versuchsumstände bei der Bestimmung der Elementarladung modifizierte, den Strahl dabei konzentrierte und eine typische Bewegung des Pk. in die Richtung des Strahles bemerkte (1910), und diese durch den Strahl veranlaßte Bewegung entweder einer Radiometerkraft oder dem Strahlungsdruck zuschrieb¹⁾. In der Folge untersuchte ich diese Bewegung und fand, daß bei konzentrierter Bestrahlung der Pk. sich vom Lichte weg bzw. zum Lichte hin bewegt²⁾. Ich bezeichnete diese Bewegung als lichtpositive bzw. lichtnegative Photophorese. Die Tatsache, daß in einem Gasdruckintervall von 760 bis 400 oder 300 mm Hg die photophoretische Kraft, wie auch spätere Experimentatoren bestätigten, vom Gasdruck unabhängig ist, machte mich in der Auffassung dieser Erscheinung als Radiometerkraft zunächst schwankend.

Außer dieser Bewegung in der Richtung des Lichtstrahles hatte ich nämlich bemerkt, daß Pk., die durch die elektrische Kraft durch den Lichtstrahl hindurchgezogen wurden, auch Bewegungsimpulse senkrecht zum Lichtstrahl zeigten³⁾ (Trans-

1) F. Ehrenhaft, Akad. d. Wiss. Wien, CXIX, Abt. IIa, Mai 1910.

2) F. Ehrenhaft, Die Photophorese, Ann. d. Phys. (4), Bd. 56, 1918.

3) Ehrenhaft-Konstantinowsky, Anzeiger d. Wiener Akad. d. Wiss. Nr. 9 vom 18. März 1920.

1) Physik. Zeitschr. 27, 859, 1926 (Naturforschertag Düsseldorf).

versaleffekt). Seither hat sich über die Photophorese eine große Literatur¹⁾ entwickelt, in welcher die Mehrzahl der Autoren der Ansicht zuneigte, daß die Photophorese als Radiometerkraft, als Wechselwirkung zwischen Pk. und Gas auszudeuten sei. Die Versuche haben dazu angeregt, auch an Platten die Radiometerwirkungen zu untersuchen. Es stellte sich in der Folge heraus, daß auch an Platten lichtpositive und lichtnegative Bewegung zu beobachten ist (Gerlach, Westphal), daß aber die Versuche, die den Lichtdruck zu bestätigen scheinen, einer genauen Revision zu unterziehen sind. Das wesentliche Resultat der Photophorese war aber die Ausbildung einer quantitativen Theorie der Radiometerwirkung. Ich will mich nunmehr hier zunächst provisorisch auf den Standpunkt der Radiometertheorie stellen und versuchen, darzustellen, inwieweit sich die von meinen Schülern und anderen Physikern beigetragenen Resultate für die weitere Forschung verwerten lassen. Hierzu möchte ich jetzt in kurzen Zügen darlegen, was man unter Radiometertheorie versteht, und dazu will ich als Beispiel eine kleine Kugel wählen. Das Problem, die Radiometerkräfte zu berechnen (Rubinowicz, Zerner-Laski, Hettner) ist eine schöne Mischung von elektromagnetischer und gastheoretischer Erkenntnis. Das Problem, bei gegebener Lichtwelle, die auf eine Kugel auffällt, das elektromagnetische Feld innerhalb der Kugel von bestimmtem Material und bekannter Größe zu bestimmen, ist bereits alt und oft verwendet und hängt innig mit dem Beugungsproblem an einer Kugel zusammen. Es gelingt also, die elektrische und magnetische Kraft im ganzen Raume festzustellen und aus diesen den Poyntingschen Vektor und damit die innerhalb der Kugel entstehenden Wärmequellen zu bestimmen. Von diesen erwärmten Stellen der Kugel strömt die Wärme ab. Die Art des Abströmens der Wärme ist ersichtlicherweise durch drei Faktoren wesentlich bestimmt: Durch die Wärmeleitfähigkeit der Kugel selbst, durch die Leitfähigkeit des Gases und durch die Übergangsleitfähigkeit zwischen Kugel und Gas. Für die gastheoretische Berechnung der Kraft sind nun zwei Fälle zu sondern: 1. Die Kugel sei sehr klein gegen die mittlere freie Weglänge des Gases. Das tritt ein bei sehr kleinen Kugeln oder bei sehr niedrigem Gasdruck. In der Nähe der Kugeloberfläche wird die Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle nicht geändert. Das kann man auch so ausdrücken, daß die Wärmeleitfähigkeit des Gases unendlich groß ist, daß also an der Oberfläche der Kugel

gegen das Gas ein Temperatursprung stattfindet.

Der zweite Fall ist der, bei welchem der Radius des Pk. groß ist gegen die mittlere freie Weglänge des Gases. In diesem Falle wird die Geschwindigkeitsverteilung durch die Kugel geändert, die Temperaturverteilung in Kugel und Gas wird nicht allein durch die Übergangsleitfähigkeit, sondern auch durch die Wärmeleitfähigkeit des Gases bestimmt. In beiden Fällen wird als Radiometerkraft auf die Kugel der mechanische Impulsstrom definiert, der im Gase im Falle 1. infolge des Temperatursprungs, im Falle 2. durch den Temperaturgradienten entsteht. Der negative Wert dieses Impulsstromes stellt die Radiometerkraft dar.

Wenn man sich also auf diesen Standpunkt stellt, ist eine solche Kugel ein sehr feines Thermometer, das die auf der Kugel befindlichen Temperaturdifferenzen durch seine Bewegung im Gase anzeigt. Ich will hier keinen kritischen Vergleich zwischen der Theorie und den Meßergebnissen anstellen, sondern will den Gedanken, daß die Kugel nicht in Äquipartition mit dem Gase und nicht in Äquipartition mit sich selbst ist, in den Vordergrund stellen. Es ist wohl schwer, eine absolute Größe der Temperaturdifferenzen an der Kugel anzugeben, sie könnte der Größenordnung nach an einer Kugel von der Größe 10^{-5} cm 10^{-3} Grad betragen. Die Schwierigkeiten dieser Angabe liegen nicht so sehr in der Bestimmung der Größe der Kugel, sondern an der Tatsache, daß die bisherigen Versuche im Gase in einem Druckintervall stattfanden (Mattauch), wo die mittlere freie Weglänge des Gases von der Größenordnung des Kugelradius ist. Also gerade in jenem Gebiete, das bisher der Berechnung nicht zugänglich war und bei dem man sich mit einer Interpolationsformel begnügen mußte. Es liegen also hier noch ungeklärte Verhältnisse vor.

Es sei uns also die Temperaturverteilung auf der Kugel zunächst ein qualitativer Behelf. Die Kugel wird sich, wenn sie auf der der Lichtquelle zugewendeten Seite heißer ist vom Lichte weg bewegen und umgekehrt; ich werde mich also jetzt provisorisch meiner ersten Auffassung vom Jahre 1910 anschließen. Ich will die Photophorese, in die Richtung des Lichtstrahles longitudinale Photophorese, die senkrecht zum Strahle transversale¹⁾ Photophorese nennen und gerade diese letztere, die bisher unbeachtet geblieben ist, durch eine Reihe von neuen Versuchen illustrieren, die ich mit meinen Mitarbeitern (E.

¹⁾ Bezügl. Literatur siehe z. B. A. Sternthal, Zeitschr. f. Phys. 39, 341. 1926 und O. Hettner, Ergebnisse d. exakten Naturwissensch. Bd. VII. 1928.

¹⁾ Eine transversale Photophorese kann natürlich nur eintreten, wenn eine Richtung senkrecht zum Strahl physikalisch ausgezeichnet ist.

Reeger, M. Reiss, P. Selner, E. Wasser) in der letzten Zeit ausgeführt habe¹⁾.

Zwischen den beiden Platten des Ehrenhaftschen Kondensators, die einen Durchmesser von ca. 9 mm und eine Distanz von 1,8 mm haben, kann ein vertikal gerichtetes homogenes elektrisches oder magnetisches Feld erzeugt werden. Es können auch beide Felder gleichzeitig wirksam gemacht werden. Der Pk. kann von der linken und rechten Seite abwechselnd oder gleichzeitig mit konzentrierten Lichtstrahlen einer Bogenlampe bzw. Kinolampe von Osram mit eingebautem Hilfsspiegel (41,8 Amp., 15,9 Volt) beobachtet werden. Dabei wurde der Strahl der Bogenlampe zur Beobachtung im weniger intensiven oder diffusen, derjenige der Kinolampe zur Messung bei konstanter stark intensiver Lichtquelle verwendet. Die Intensität des Strahles kann auch durch Einschalten von Lichtfiltern (durchscheinendes Papier) in den Strahlengang verändert werden.

Wir nehmen ein homogenes magnetisches Feld und bringen in dasselbe einen Pk. von Eisen, Nickel, Antimon oder Wismut. Der Pk. hat longitudinale Photophorese. Mit Einschalten

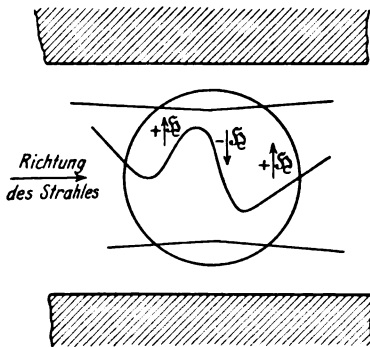


Fig. 1.

des Feldes entsteht eine transversale Magneto-photophorese, die bei Eisen und Nickel immer, bei Wismut und Antimon manchmal kommutierbar ist, vgl. Fig. 1. Die transversale Magneto-photophorese läßt sich allein demonstrieren, wenn man entweder zwei gleiche Strahlen gegeneinander schaltet, und so die longitudinale Photophorese eliminiert, oder indem man einen Pk. nimmt, der keine longitudinale Photophorese zeigt. In diesen Fällen bewegt sich ein solcher Pk. so, als wenn er ein einzelner Magnetpol wäre (Fig. 2). Diese Bewegung erscheint zunächst ganz unverständlich, da ein Körper in einem homogenen Feld sich nur richten, aber nicht bewegen kann. Dabei sei bemerkt, daß die Ge-

schwindigkeit der transversalen Photophorese eine sehr große sein kann und daß also solche Pk. unter den vorliegenden Versuchsverhältnissen genau meßbare, verschiedene Geschwindig-

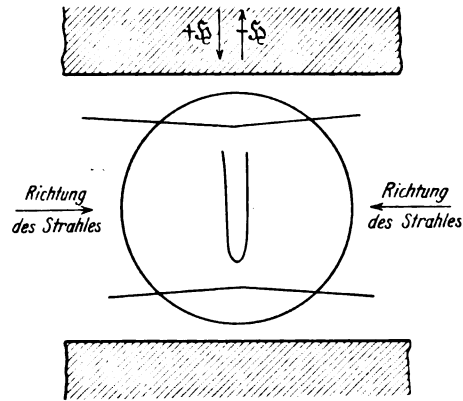


Fig. 2.

keiten von der Größenordnung 10^{-3} cm/sec erhalten. Die transversal zum Licht entstehende ponderomotorische Kraft kann so groß werden, daß der Pk. gegen die Erdschwere gehoben werden kann. Man kann auch einen geladenen Pk. nehmen und ihn elektrisch gegen die Erdschwere ausschweben und sodann seine Geschwindigkeit im Magnetfelde messen. Die Bewegung hört sofort auf, wenn man die starke Lichtquelle durch eine genügend schwache ersetzt.

Aber auch die longitudinale Photophorese selbst wird durch Einschalten des Magnetfeldes geändert. So gibt es Pk., deren Geschwindigkeit der Photophorese durch das magnetische Feld vergrößert und solche, wo sie verkleinert wird (Fig. 3). Um diesen Effekt rein darzustellen, kann man die transversale Photophorese des Pk.

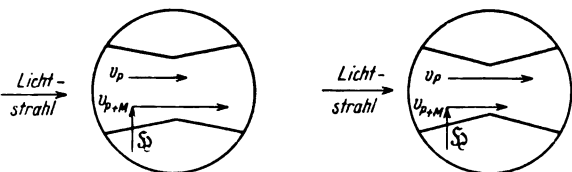


Fig. 3.

entweder durch sein Gewicht, oder bei einem geladenem Pk. durch ein elektrisches Feld kompensieren. Es gibt auch Pk., die schweben und beim Einschalten des Feldes longitudinale Photophorese bekommen¹⁾.

¹⁾ F. Ehrenhaft, C. R. t. **190**, p. 263, 1930; F. Ehrenhaft, M. Reiss, E. Wasser, Zeitschr. f. Phys. **60**, 754, 1930.

¹⁾ In den Figuren 3 und 6 bedeutet v_p die Geschwindigkeit der Photophorese ohne Feld, v_{p+M} die Geschwindigkeit bei Wirken eines Magnetfeldes, v_{p+W} im elektrischen Wechselfelde, v_{p+E} im elektrischen Gleichfeld.

Ich möchte also darauf hinweisen, daß sich das merkwürdige Resultat ergibt, daß es Pk. gibt, die sich in einem homogenen Magnetfeld in die Richtung der magnetischen Kraftlinien bewegen, und solche, die Bewegungsimpulse senkrecht zum Feld in die Richtung der Lichtstrahlen erfahren. Alle diese Effekte verschwinden sofort bei Abblenden der starken Lichtquelle. Die Phäno-

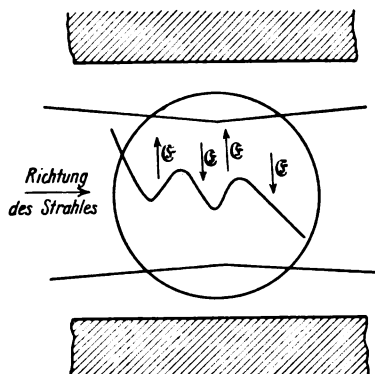


Fig. 4.

mene wachsen mit der Intensität des Lichtes, die longitudinale Photophorese ist mit dem Felde nicht kommutierbar, alle Effekte sind von der Einfallsrichtung des Lichtes unabhängig.

Als Gegenstück bringen wir im nachfolgenden die Versuche im elektrischen Felde:

Wir betrachten einen ungeladenen Pk. von Selen oder Tellur, Antimon, Wismut, Eisen, Nickel usw. Hat der Pk. lichtpositive oder lichtnegative Photophorese, so superponiert sich beim

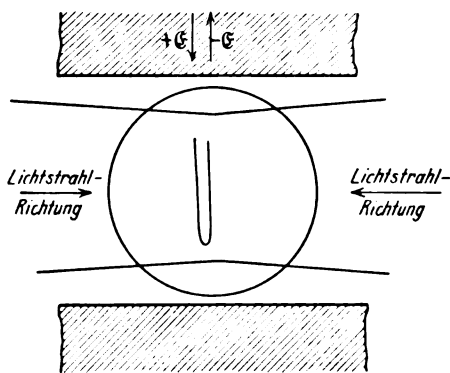


Fig. 5.

Einschalten eines elektrischen Feldes und gleichzeitiger starker Beleuchtung eine stets kommutierbare Elektrophotophorese und der Pk. macht eine Bewegung, so wie Sie es hier im Bilde sehen (Fig. 4). Es zeigt sich, daß an Pk. von Tellur, Antimon und Jod das Phänomen schon bei sehr schwachen elektrischen Feldern (z. B. 0,02 est. E.) eintritt. Bei anderen Pk.: Nickel, Eisen, Selen, Wismut sind die Erscheinungen erst bei hohen

Feldstärken (20 est. E.) zu beobachten. Diese Tatsache hat schon G. Placzek in meinem Institute beobachtet. Die transversale Elektrophotophorese kann rein dadurch dargestellt werden, daß man zwei gleiche Lichtstrahlen einander entgegenrichtet, oder indem man Pk. ohne Photophorese verwendet (Fig. 5).

Aber auch die longitudinale Photophorese ungeladener Pk. kann durch ein elektrisches Feld beeinflusst werden. Sowohl ein Wechselfeld, wie ein konstantes senkrecht zum Lichtstrahl gerichtetes elektrisches Feld verkleinern die Photophorese. Eine Vergrößerung der Photophorese wurde bisher nicht beobachtet. Ob dies

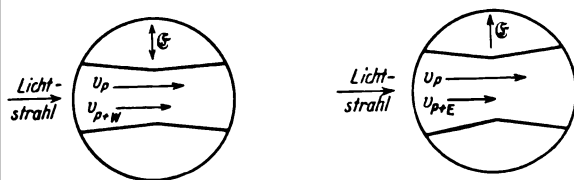


Fig. 6.

auf mangelnde Statistik zurückgeht oder im Wesen der Sache liegt, wissen wir noch nicht (Fig. 6). Bei den letzterwähnten Versuchen ist Wechselspannung sehr praktisch, weil durch sie der geladene Pk. nicht aus dem mikroskopischen Gesichtsfeld gezogen wird. Bei der Beobachtung der longitudinalen Photophorese kann der eventuell vorhandene transversale elektrische Effekt durch den transversalen Magneteffekt kompensiert werden, indem man die magnetischen Platten elektrisch auflädt.

Zur Charakterisierung der Erscheinungen sei ferner hervorgehoben, daß die transversalen

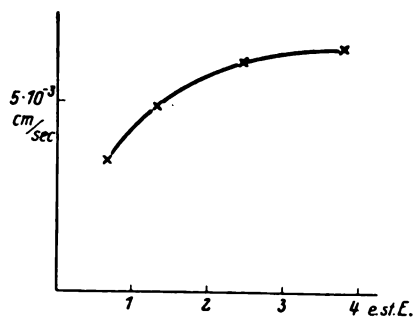


Fig. 7.

Effekte sowohl im elektrischen Felde als auch im magnetischen anscheinend einem Sättigungswerte zustreben. Als Beispiel geben wir die Abhängigkeit der photophoretischen Geschwindigkeit von der Spannung in Fig. 7 an¹⁾.

Ich möchte schließlich noch auf ein sehr interessantes Phänomen hinweisen. Es gibt Pk. von

¹⁾ Allfällige Hysteresiserscheinungen sind in Untersuchung.

Antimon, die alle besprochenen Phänomene zeigen, aber überdies noch in unzweideutiger Art eine Bewegung senkrecht zum Lichtstrahl und zum Feld, die mit Lichtstrahl und Feld kommutierbar ist (Fig. 8). In Fig. 8 sind Richtung des Feldes, des Lichtstrahles und die entstehende Bewegungsrichtung des Pk. gekennzeichnet.

Wie ich neulich scherzweise zu bemerken Gelegenheit hatte, gibt es drei Klassen von Physikern: Den Experimentalphysiker, das sind solche Leute, die die Erscheinung kennen, nicht wissen

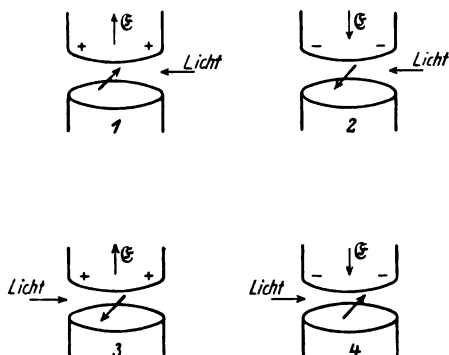


Fig. 8.

worum es sich handelt und die Erscheinung auch nicht rechnen können. Den theoretischen Physiker: Er kennt die Erscheinung nicht, weiß aber, worum es sich handelt und kann die Erscheinung aber auch nicht rechnen. Endlich: Den mathematischen Physiker: Er kennt die Erscheinung nicht, weiß nicht, worum es sich handelt, aber er kann die Erscheinung berechnen.

Bisher waren wir lediglich Experimentalphysiker. Nun wollen wir versuchen, theoretische Physiker zu sein und uns klar machen, worum es sich bei den Erscheinungen handelt. Man muß annehmen, daß die Erscheinungen durch den Licht- bzw. Wärmestrom entstehen. Wenn nun die Theorie der Radiometerwirkung richtig ist und die Photophorese durch die auf dem Pk. entstehenden Temperaturdifferenzen zustande

kommt, dann müssen wir folgern, daß die Bewegungsimpulse des Pk. dadurch zustande kommen, daß auf dem Pk. durch Einschalten des Feldes eine geänderte Temperaturverteilung entsteht, falls wir die neuen Phänomene überhaupt als Radiometerwirkungen auffassen. Sehen wir uns nun um, ob in der übrigen Physik schon solches bemerkt worden ist, ohne vielleicht dadurch ein Präjudiz dafür zu schaffen, diese Erscheinungen mit schon bekannten Erscheinungen zu identifizieren. Die erste Frage, die man sich vorlegen muß, ist, ob alle angeführten Effekte vielleicht dadurch ausdeutbar sind, daß die eigentliche Photophorese das primär vorhandene Phänomen ist und die Phänomene lediglich darauf zurückzuführen wären, daß die Pk. inhomogen sind und von der Kugelgestalt abweichen. Klar ist es, daß eine solche Hilfsannahme, wenn auch in manchen Fällen eine Abweichung von der Kugelgestalt sicherlich eine Rolle spielt, die Phänomene nicht auszudeuten vermag. Wird das Feld eingeschaltet, so stellt sich der Körper ein und bei Bestrahlung mit intensivem Licht ist es denkbar, daß senkrecht zur Richtung des Lichtstrahles eine Temperaturdifferenz entsteht. Nicht erklärbar mit dieser Hypothese wäre aber das jedesmalige Kommutieren im elektrischen Feld. Auch die longitudinalen Effekte sind mit dieser Hypothese nicht ausdeutbar. Man könnte wohl versucht sein, die Änderung der longitudinalen Photophorese auf eine Änderung der Beweglichkeit des Pk. bei eingeschaltetem Felde zurückzuführen, da doch der Pk. bei eingeschaltetem Felde eingestellt ist. Führt man aber einen Fallversuch bloß im Felde der Erdschwere und dann einen Fallversuch bei eingeschaltetem Feld aus, so müßte sich auch in diesem Falle eine geänderte Beweglichkeit ergeben. Ist die Beweglichkeit bei der Photophorese z. B. kleiner geworden, so müßte sie beim Fallversuch größer geworden sein, wenn wir das Feld einschalten. Die nachfolgende Tabelle zeigt zwei Pk., bei welchen die Photophorese im Felde größer geworden ist, aber auch die Geschwindigkeit der Fallbewegung.

Tabelle.

	$v \cdot 10^3$ cm/sec	$v \cdot 10^3$ cm/sec	$v \cdot 10^3$ cm/sec	$v \cdot 10^3$ cm/sec
	Photophorese remanentes Feld	Photophorese volles Feld	Freier Fall, remanentes Feld	Freier Fall, volles Feld
Probekörper Nr. 1	9,057	12,877	2,766	3,889
	$\Delta v = 42$ Proz.		$\Delta v = 40,6$ Proz.	
Probekörper Nr. 2	7,700	8,944	2,386	5,051
	$\Delta v = 16,2$ Proz.		$\Delta v = 111,7$ Proz.	

Daher kann die Änderung der Longitudinalphotophoresc nicht auf bloße Änderung der Beweglichkeit zurückgeführt werden.

Diese Erörterungen bezogen sich sowohl auf die elektrischen wie magnetischen Phänomene. Den Mut, diese paradox erscheinenden Phänomene rein herauszuschälen, haben mir die bei großen Körpern bekannten thermomagnetischen Effekte gegeben, bei welchen beim Fließen eines elektrischen oder eines Wärmestromes im Körper bei senkrecht zu diesem Strome wirkendem Magnetfeld senkrecht zu beiden eine Potentialdifferenz (Hall, Ettingshausen-Nernst) bzw. Temperaturdifferenz (Ettingshausen, Leduc-Righi) auftritt. Alle diese Effekte senkrecht zur Stromrichtung sind mit dem Felde kommutierbar, mit dem Strome aber nicht. Ich erinnere Sie ferner an die thermomagnetischen Longitudinaleffekte (Nernst, Ettingshausen, Righi-Leduc), bei welchen die magnetische Kraft senkrecht auf den elektrischen Strom bzw. Wärmestrom steht und in der Richtung des Stromes eine Potentialdifferenz bzw. Änderung der Wärmeleitfähigkeit entsteht. Diese Effekte sind mit dem Felde nicht kommutierbar. Sofort fällt auf, daß unsere Effekte, wenn man den Wärmestrom durch den Lichtstrom ersetzt, mit den thermomagnetischen Effekten eine gewisse äußerliche Analogie besitzen. Auch bei uns sind die Transversaleffekte im elektrischen Felde oft mit dem Felde kommutierbar, die Longitudinaleffekte nicht. Auffallend ist es ferner, daß gerade jene Substanzen, die bei uns starke Effekte zeigen, auch in thermomagnetischer Hinsicht, wenigstens zum Teil ausgezeichnet sind. Trotz Würdigung dieses Tatbestandes muß man sich aber vor Augen halten, daß eine Schätzung der allfälligen Temperaturdifferenzen, die bei den thermomagnetischen Effekten bekannt sind, zu keiner Übereinstimmung mit den aus der Photophoresc berechneten zu führen scheinen. Als Argument gegen die Ausdeutung unserer Versuche auf thermomagnetischer Grundlage möchte ich anführen, daß die Photophoresc selbst ein Effekt erster Ordnung ist, daß aber die thermomagnetischen Effekte selbst eine Verlagerung der Wärmestromlinien einhalten, also Effekte zweiter Ordnung sind. Wir sind also gezwungen, eine neue Erklärung für diese Effekte zu versuchen. Am besten übersieht man die Verhältnisse, wenn man sich das Bild von der Wirkung eines elektrischen Feldes auf ein Dielektrikum oder auf einen Leiter im Sinne der Maxwell-Lorentz'schen Theorie bzw. die Wirkung eines Magnetfeldes ins Gedächtnis zurückruft. Das Dielektrikum wird zunächst in seiner ganzen Ausdehnung polarisiert, während der Leiter an seiner Oberfläche die bekannten Anhäufungen

von Influenzelektrizität aufweist. Nach der ursprünglichen Maxwell'schen Theorie erfolgt die Anhäufung der Influenzelektrizität streng an der Oberfläche, während die Vorstellungen vom Gitteraufbau der Materie eine Eindringungstiefe von einigen Gitterschichten zulassen. Experimentelles Material zu letzterem liegt meines Wissens noch nicht vor. Die Frage, ob im aufgerauten Blei sich die Influenzelektrizität ebenso verteilt, wie am blank polierten Silber, hat man ebenfalls noch nicht aufgeworfen. Bisher ist nur die optische Glattheit erörtert worden.

Im Inneren des Metalles zum Unterschiede vom Dielektrikum herrscht im Sinne dieser Theorie das Feld Null, denn die Influenzelektrizität schirmt das Innere ab. Aber sowohl beim Leiter als auch beim Dielektrikum könnten nach dieser Theorie Veränderungen der Oberfläche stattfinden, und zwar in beiden Fällen (sowohl beim Leiter als auch beim Dielektrikum) verschiedener Art an der dem Felde zugewendeten und abgewendeten Seite. Es würde dann ein kommutierbarer Effekt folgen.

Wir machen nun die hypothetische Annahme, daß derartige polarisierte bzw. influenzierte Oberflächen eine andere Übergangsleitfähigkeit hätten als bei Abwesenheit des Feldes. Damit ergäbe sich sofort das Auftreten einer anderen Wärmeableitung und damit andere hypothetische Radiometerkräfte in der Richtung des Feldes sowie entgegengesetzt. Damit wäre auch die Kommutierbarkeit der transversalen Elektrophotophoresc gedeutet. All dies könnte sinngemäß auch für das magnetische Feld gelten. Wir haben es hier nur mit polarisierbaren Substanzen zu tun, da es wahren Magnetismus, also Influenzmagnetismus im vorigen Sinne nicht gibt.

Die longitudinale Elektro- bzw. Magnetophotophoresc würde sich vielleicht dann dadurch verstehen lassen, daß die durch das äußere Feld geänderte Übergangsleitfähigkeit, über den ganzen Körper gemittelt, zu- oder abnimmt und demgemäß die Photophoresc zu- oder abnimmt.

Klar ist es, daß die ganzen Versuche auch auf große Körper angewendet werden können. Vielleicht kann man von diesen Versuchen aus Anschluß an die Dipoltheorie der Materie gewinnen, auch wird sich im weiteren Verlauf der Versuche noch herausstellen, wie weit etwa die Beeinflussung der Gase eine Rolle spielt. Sicher ist bisher nur der experimentelle Befund.

Alle theoretischen Erörterungen, zu welchen ich jetzt die Radiometertheorie der Photophoresc als heuristisches Prinzip herangezogen habe, können nur vermutungsweise geäußert werden. Auch die zur Ausdeutung versuchsweise herangezogene Änderung der Übergangsleitfähigkeit polarisierter bzw. influenzierter Oberflächen müßte,

wenn man sich mit diesem Gedanken befreunden wollte, auch an großen Körpern nachgewiesen werden. Im Sinne meiner Auseinandersetzungen über die Einteilung der Physiker steht es wohl fest, daß wir der Aufgabe des Experimentalphysikers gerecht geworden sind, da man die neuen Erscheinungen klar kennt. Bezüglich der Aufgabe des theoretischen Physikers sind Andeutungen gemacht worden, worum es sich in dieser Sache vielleicht handeln könnte.

(Eingegangen 28. März 1930.)

Spannungsmessung bei schnellen elektromagnetischen Schwingungen mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes¹⁾.

Von L. Pungs und H. Vogler.

Die genaue Messung größerer Stromintensitäten und Spannungen bereitet schon bei Wellen von 200 bis 100 m Schwierigkeiten, die sich bei Erhöhung der Schwingungszahl steigern. Die hauptsächlich in Frage kommenden elektrometrischen und thermischen Verfahren werden hier unsicher. Nachdem die Entwicklung der Hochfrequenztechnik die Möglichkeit gibt, größere Leistungen bei Wellen unter 100 m zu erzeugen (auf Grund der Arbeiten von Esau sogar unter 10 m), ist die Entwicklung genauer Meßmethoden für diesen Bereich wohl vom technischen und auch physikalischen Standpunkt von Interesse. Für die Zwecke der Spannungsmessung bei sehr hohen Frequenzen schien uns der elektrooptische Kerreffekt wegen seiner Trägheitslosigkeit in dem uns zunächst interessierenden Wellenbereich besonders geeignet und wir stellten uns die Aufgabe, ein Meßverfahren mit Benutzung dieses Effektes auszuarbeiten.

Die Anwendung des Kerreffektes zur Lichtsteuerung ist bekanntlich durch Karolus in die Technik eingeführt worden, für physikalische Untersuchungen ist die Steuerung unter Benutzung hoher Frequenzen der Spannung mehrfach zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit²⁾, zu Phosphoreszenzuntersuchungen³⁾, zur Licht-

modulation¹⁾ usw. benutzt worden. Für oszillographische Untersuchungen ist die Anwendung des Effektes ebenfalls vorgeschlagen worden. Zur Messung hoher Gleichspannungen und Wechselspannungen bis etwa 10^6 Hertz sind andere Methoden wegen ihrer Einfachheit vorzuziehen. Auch für oszillographische Zwecke ist das Verfahren nach den bisherigen Erfahrungen wenig zweckmäßig und für schnelle Schwingungen nicht brauchbar²⁾.

Für Messungen über $3 \cdot 10^6$ Hertz wird man dagegen eine Komplikation des Verfahrens, wie sie durch die Einführung des optischen Apparates sicher besteht, auf jeden Fall in Kauf nehmen, wenn dadurch eine genaue Messung möglich wird.

Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens könnte man zunächst die maximale Gangdifferenz der beiden Strahlen bestimmen und daraus den Maximalwert der Feldstärke und der Spannung nach der bekannten Formel

$$\delta = B \cdot l \cdot \mathcal{E}^2 \quad (1)$$

(δ = Gangunterschied, B = Kerrkonstante, l = Weglänge, $\mathcal{E}$ = Feldstärke) ermitteln. Bei diesem Verfahren kann man größere Genauigkeit nur bei Anwendung verfeinerter optischer Methoden erzielen. Wir legten deshalb die Änderung der mittleren Lichtstärke hinter dem Analysator in Abhängigkeit von der Feldstärke den Messungen zu Grunde. Diese Beziehung ist natürlich komplizierter, als die zwischen Gangunterschied und Feldstärke. Die Gleichung für die Lichtstärke kann so dargestellt werden

$$L = L_0 \cdot \sin^2(\pi B l \mathcal{E}^2), \quad (2)$$

wo L_0 eine Konstante ist, die unter anderem von der Intensität der Lichtquelle abhängt. Ist nun $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cdot \sin \omega t$, so erhält man als Momentanwert der Lichtstärke

$$\begin{aligned} L &= L_0 \cdot \sin^2(\pi B l \mathcal{E}_0^2 \cdot \sin^2 \omega t) \\ &= L_0 \cdot \sin^2(\vartheta \cdot \sin^2 \omega t), \end{aligned} \quad (3)$$

wobei

$$\vartheta = \pi B l \cdot \mathcal{E}_0^2.$$

Der Mittelwert über eine Periode ist dann

$$L_m = \frac{1}{T} \int_0^T L_0 \cdot \sin^2(\vartheta \sin^2 \omega t) dt.$$

Führen wir an Stelle der Zeit den Winkel als Veränderliche ein $\omega t = \varphi$ so ist

$$L_m = \frac{L_0}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2(\vartheta \cdot \sin^2 \varphi) \cdot d\varphi. \quad (4)$$

1) E. Rupp, Frequenzmodulation einer Lichtquelle. Physik. Zeitschr. **28**, 920—921, 1927.

2) E. Rostás und P. Selenyi, Über den Kerreffekt-Oszillographen. Zeitschr. f. techn. Phys. **10**, 483, 1929.

1) Im Auszuge vorgetragen auf der Tagung des Gaues Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Braunschweig am 9. Febr. 1930.

2) A. Karolus und O. Mittelstaedt, Die Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit unter Verwendung des elektro-optischen Kerreffektes. Physik. Zeitschr. **29**, 698, 1928.

3) E. Gaviola, Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen. Zeitschr. f. Phys. **35**, 748, 1926.

Da die Lichtintensität eine periodische Funktion der Zeit ist, wird der Mittelwert von der Frequenz unabhängig sein, solange keine Trägheitserscheinungen auftreten. Die weitere Rechnung (es sei hier auf eine demnächst erscheinende Ar-

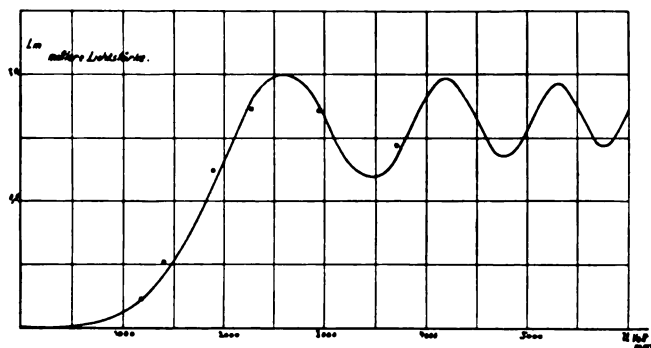


Fig. 1.

beit von H. Vogler verwiesen) die hier nicht angegeben werden soll, gibt für die Abhängigkeit L_m von $\mathcal{E}_0$ den Ausdruck:

$$L_m = \frac{L_0}{2} \left[1 - \cos \vartheta \cdot J_0(\vartheta) \right], \quad (5)$$

wo J_0 eine Besselsche Funktion nullter Ordnung mit reellem Argument ist.

Die Fig. 1 gibt die Abhängigkeit L_m von $\mathcal{E}_0$ auf Grund dieser Gleichung wieder, und zwar ist für $\mathcal{E}_0$ die proportionale Spannung gesetzt, für L_m ist ein willkürlicher Maßstab angenommen. Aus dieser Darstellung ist zu sehen, daß, um eindeutige Ergebnisse zu bekommen, nur im Bereich bis zum ersten Maximum gearbeitet werden darf.

Die experimentelle Aufnahme der Funktion

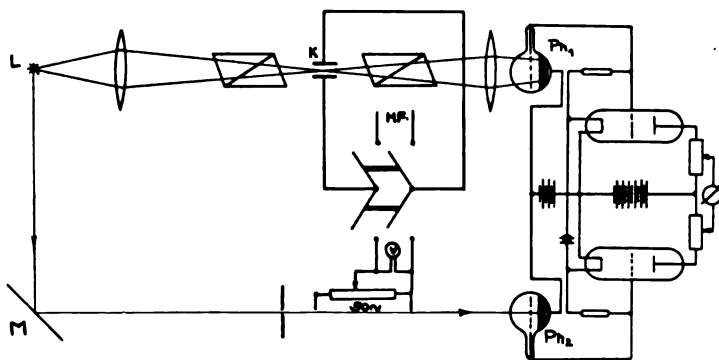


Fig. 2.

Fig. 1 kann nun nach dem Vorausgehenden mit einer so kleinen Frequenz erfolgen, daß bekannte genaue Meßinstrumente z. B. elektrometrische oder elektrodynamische für die Spannungsmessung oder Feldmessung verwendet werden können.

Für die Messung der Lichtstärke kann man ein bekanntes subjektives Photometerverfahren

anwenden. Größere Genauigkeit erhält man objektiv mit einer Photozelle, die über die Kerrzelle mit Niederfrequenz geeicht wird. Einige mit der Photozelle aufgenommene Punkte für weißes Licht sind in der Fig. 1 eingetragen und zeigen in dem aufgenommenen Bereich gute Übereinstimmung mit der errechneten Kurve.

Bei diesem Verfahren hat man aber folgende Nachteile: Die Eichung gilt bei der großen Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstante nur für eine bestimmte Temperatur, ferner wird sie durch die Lichtstärke der primären Lichtquelle bestimmt.

Es wurde von uns eine Kompensationsanordnung ausgearbeitet, die diese Nachteile nicht hat und eine beträchtliche Genauigkeit ergibt. Sie ist schematisch auf Fig. 2 dargestellt. L ist die Lichtquelle (Glühlampe von 100 Watt). Der Strahlengang führt entweder durch die Kerroptik zur Photozelle Ph_1 , oder direkt über den Spiegel M zur zweiten Zelle Ph_2 . Die beiden Zellen sind in bekannter Weise mit Verstärkerröhren verbunden, die dann in einer Kompensationsschaltung angeordnet sind, ähnlich wie sie für photometrische Vergleichsmessungen verwendet wird¹⁾. Kompensationswiderstand und ein empfindliches Galvanometer als Nullinstrument sind in der Fig. 2 im Anodenkreis der Röhren zu sehen. Als Stoff für die Kerrzelle wird besonders sorgfältig gereinigtes Nitrobenzol verwendet²⁾.

Zur Messung einer Hochfrequenzspannung verfährt man nun wie folgt: Die zu messende Spannung wird unter Beachtung der bei hohen Frequenzen notwendigen Vorsichtsmaßregeln an die Kerrzelle angelegt und der Kompensationswiderstand so eingestellt, daß das Galvanometer den Ausschlag Null zeigt. Vor dem Anlegen der Spannung war das optische System auf Dunkelheit des Gesichtsfeldes eingestellt. Nun wird an Stelle der Hochfrequenzspannung eine sinusförmige Wechselspannung von niedriger Frequenz, z. B. 50 Hertz angelegt und so einreguliert, daß der Ausschlag am Galvanometer wieder Null ist. Dann zeigt das diese Spannung messende Instrument V den Effektivwert der Hochfrequenzspannung an. Dabei ist natürlich der Verlauf der Kurve der Fig. 1 zu berücksichtigen und der Meßbereich der Kerrzelle so zu wählen, daß

1) L. Márton und E. Rostás, Über die elektrolitische Herstellung von Photozellen und deren Verwendung. Zeitschr. f. techn. Phys. 10, 52, 1929.

2) An dieser Stelle möchten wir Herrn G. Möller Hamburg, für wertvolle Ratschläge über die Behandlung des Nitrobenzols unseren Dank aussprechen.

die Spannung im Bereich des steilen Anstieges der Lichtstärkekurve liegt. Damit die Messung richtig ist, müssen auf Grund der abgeleiteten Gleichung (5) folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. Der Kerreffekt muß von der Frequenz unabhängig sein, also bei der zu messenden Frequenz keine Trägheitserscheinungen zeigen.

2. Die beiden zu vergleichenden Spannungen müssen annähernd sinusförmig sein.

Die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstante fällt aus der Messung heraus, wenn man die Spannung so wählt, daß keine merkliche Erwärmung des Nitrobenzols eintritt. Die Dispersion der Kerrkonstanten beeinflusst das Resultat nicht, so daß man mit weißem Licht arbeiten kann. Schwankungen in der Intensität der Lichtquelle sind ebenfalls in weiten Grenzen ohne Einfluß auf die Messung.

Durch Steigerung der Empfindlichkeit des als Nullinstrument dienenden Galvanometers läßt sich die Messung der Hochfrequenzspannung mit gleicher Genauigkeit durchführen, wie sonst die Messung einer niederfrequenten Spannung.

Die erste der oben genannten Bedingungen, nämlich die Trägheitsfreiheit des Kerreffektes und die Unabhängigkeit der Konstante von der Frequenz begrenzt die Frequenz nach oben. Nach dem z. Z. in der Literatur vorliegenden Beobachtungsmaterial für Nitrobenzol kann eine Messung bis $3 \cdot 10^7$ Hertz, also noch bei 10 m Wellenlänge als sicher angenommen werden, wahrscheinlich kann man mit der Frequenz noch höher gehen. Untersuchungen darüber werden noch ausgeführt.

Die zweite Bedingung: reiner sinusförmiger Verlauf der beiden Spannungen wird für die Hochfrequenz durch die scharfe Resonanz mit großer Annäherung eingehalten, bei der Niederfrequenz läßt sich die reine Form in bekannter Weise durch Anwendung von Siebketten erreichen.

Die gleiche räumliche Verteilung der Feldstärke in der Kerrzelle kann bei den angegebenen Frequenzen als sicher angesehen werden.

Erprobt wurde das Verfahren in dem Spannungsbereich von 700 bis 3500 Volt. In der Anwendung für höhere Spannungen bestehen keine Schwierigkeiten. Für kleinere Spannungen muß die Kerrzelle besonders ausgebildet werden. Die Arbeiten in dieser Richtung werden von uns fortgesetzt. Als höchste Frequenz hatten wir bis jetzt $1,2 \cdot 10^7$ ($\lambda = 25$ m) angenommen. Auch hier wird an der Erweiterung des Meßbereiches in Richtung noch höherer Frequenz gearbeitet. Die guten technischen Elektrometer für Hochfrequenz, die noch bei $1,5 \cdot 10^6$ Hertz genaue Meßresultate zeigen, geben bei $1,2 \cdot 10^7$ Hertz

mit dem beschriebenen Verfahren verglichen, Abweichungen von 30–40 Proz. des Wertes.

Ein großer Vorteil des Verfahrens ist die kleine, nur wenige Zentimeter betragende, und vor allem konstante Kapazität der Meßzelle.

Wir denken, daß diese Methode entweder direkt zur Messung von Spannungen verwendet werden kann, oder, wie andere Kompensationsverfahren zur Kontrolle und Eichung von Meßinstrumenten z. B. Elektrometern im Bereich der kurzen Wellen. Sie kann auch für indirekte Strommessungen verwendet werden.

Bei der Untersuchung des dielektrischen Verhaltens von Isolatoren bei hohen Frequenzen hat uns das Verfahren schon recht gute Dienste geleistet. Eine Veröffentlichung darüber erfolgt an anderer Stelle.

Der Helmholtz-Gesellschaft, die uns die Mittel zur Durchführung der Arbeit zur Verfügung gestellt hat, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus. Desgleichen auch der Radoröhrenfabrik G. m. b. H. Hamburg, die uns Senderöhren kostenlos überließ.

Institut für Fernmelde- u. Hochfrequenz-Technik der Technischen Hochschule Braunschweig.

(Eingegangen 31. März 1930.)

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Erde durch Induktion.⁴

Von I. Koenigsberger.

(Mit Unterstützung der Reichsanstalt für Erdbebenforschung in Jena und des Elizabeth Thompson Science Fund der Harvard University in Boston.)

Zusammenfassung.

Berechnet wird § 2 und 3 die vertikale Komponente der magnetischen Feldstärke [§ 3 (14¹)], die von induzierten Strömen erzeugt wird. Induziert werden diese Ströme in einem unendlich leitenden Halbraum durch einen Kreisstrom von endlichem Radius in einem sehr dünnen Draht, der auf der Grenzfläche des Halbraums liegt. Vernachlässigt werden zunächst Skineffekt, kleinere Phasenverschiebungen und Abschirmung. Die hierdurch verursachten Fehler werden § 6 und 7 abgeschätzt. Die der Rechnung § 2 und 3 zugrunde liegende, halb empirische Formel (18) für das Magnetfeld eines Stromes in ebenem Drahtkreis wird § 5 diskutiert und an den Beobachtungen geprüft. Von dieser Formel (18) wird bei den Integrationen § 2 und 3 nur der erste Teil A verwandt; die dabei auftretenden

Fehler sind § 4 abgeschätzt. — Die Theorie wird angewandt auf die Erde als Halbraum; die Beobachtungen § 8 ergaben einen größenordnungsmäßig zu erwartenden Widerstand ($3 \cdot 10^4$ Ohm p. ccm) der oberen Erdschichten. Um zu Tiefen von über 1 km bis zu 20 km vorzudringen, sind Frequenzen < 500 H erforderlich; die hierbei auftretenden experimentellen Fehlerquellen und Schwierigkeiten werden kurz dargestellt.

§ 1. Die Eigenschaften der Erde in größeren, den Bohrungen und dem Bergbau nicht zugänglichen Tiefen werden meist ermittelt durch Beobachtung von Vorgängen, die nicht willkürlich hervorgerufen werden können, wie z. B. Erdbebenwellen, Wirkungen der Gravitationskraft und des erdmagnetischen Feldes¹⁾. Erst neuerdings behandelt die experimentelle Seismik und Geoelektrik die Erde als Laboratoriumsgegenstand.

Swann hat den Vorschlag gemacht, einen Draht um die Erde zu legen; G. Breit²⁾ wies dabei kurz auf die Schwierigkeit der Deutung des Ergebnisses eines derartigen Versuches.

Im folgenden wird ein experimentelles Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in großer Tiefe angegeben, das die Aufprägung eines künstlichen elektro-magnetischen Feldes voraussetzt³⁾. Das Verfahren wurde zunächst von Herrn Prof. Dr. O. Hecker und dem Verf. mit Mitteln der Reichsanstalt für Erdbebenforschung in Jena und des Mathem.-

1) S. Chapman und T. T. Whitehead, The influence of electrically conducting material within the earth on various phenomena of terrestrial magnetism. (Transaction of the Cambridge Philosophical Society. 22 Nr. 25, 462–482, 1922) berechnen, gleichgültig ob eine leitende oder nicht leitende Kruste von 250 km Dicke angenommen wird, welch letztere Annahme A. Schuster und H. Lamb nach dem Verlauf der Variationen für notwendig hielten, eine mittlere Leitfähigkeit des Erdkernes von $4 \cdot 10^{-13}$ oder einen Widerstand von $2,5 \cdot 10^3 \Omega$ p. ccm.

2) G. Breit, Journal of the Washington Academy of Science. 15 p. 217 May 1925.

3) Die bisher für praktische Zwecke zur Aufindung von Erz, Salzwasser usw. mit Erfolg angewandten Methoden z. B. von K. Sundberg mit geradlinigem Kabel, verlangen zu große Dimensionen, wenn man größere Tiefen erreichen will. Diese Verfahren wollen vor allem die sichere Unterscheidung von Einlagerungen von höherer Leitfähigkeit in geringen Tiefen ermöglichen, während für das hier erstrebte Ziel Pauschalwerte in Frage kommen. — Die für Tiefen bis zu 1 km sehr geeignete Methode der Widerstandsbestimmung aus Potentialdifferenzmessungen von F. Wenner, die W. I. Rooney, O. H. Gish, B. Mc. Collum anwendeten, wird umso ungenauer, je größer die Tiefe wird, weil die hinzukommenden Widerstände immer kleiner werden. Auch ein verwandtes Verfahren von C. Schlumberger und ein anderes des Verf. usw. sind für den hier verfolgten Zweck weniger geeignet. — Bei der hier angewandten Methode wächst dagegen der Effekt, je größer Abstände und Tiefen werden.

phys. Instituts der Universität Freiburg i. B., gemeinschaftlich mit Herrn Dr. O. Meißer, Assistent an der Reichsanstalt, und mit Herrn Dr. Wolf in der Nähe von Jena im Kleinen ausprobiert.

Die folgenden Vorfragen müssen zunächst beantwortet werden:

1. Welche Leitfähigkeitsgrößen können noch wahrgenommen werden?

2. Kann die Leitfähigkeit der oberen Erdschicht durch Skineffekt eine Wirkung in größerer Tiefe verhindern?

§ 2. Um die erste Frage zu beantworten, wird zunächst die Induktion berechnet¹⁾ für sehr kleine Frequenz ν , also quasistationären Strom, in einem unendlich ausgedehnten leitenden Halbraum, auf dessen Oberfläche kreisförmige von einem Primärstrom durchflossene Windungen als Erreger des Kraftfeldes liegen, in deren Mitte eine Hörschule als Empfänger des magnetischen Feldes des sekundären oder induzierten Stromes angebracht ist. Die Zahl der Windungen sei $= n$; ihre Höhe verglichen mit ihrem Durchmesser sei für alle Schleifen und Spulen sehr gering, so daß man die Zahl der Windungen $= 1$ setzen und dabei die effektive Primärstromstärke statt I gleich $n I = I_0$ in Ampere annehmen kann. Der Strom I_0 erzeugt in jedem Augenblick für h und $r \ll 3 \cdot 10^{10}$ ein Magnetfeld in einem beliebigen Aufpunkt P im Halbraum, das von dem Radius R der Windungen, deren Mittelpunkt O ist, von der Tiefe h des Aufpunktes, und von seinem Abstand r von der durch den Mittelpunkt O vertikal nach unten gelegten Achse abhängt. Auf der Achse ist die primäre Feldstärke senkrecht zu r in Gauß.

$$\mathfrak{H}_z = 10^{-1} \cdot 2\pi I_0 R^2 : (h^2 + R^2)^{3/2}. \quad (1)$$

Allgemein, außerhalb der Achse, wobei

$$\pi I_0 R^2 = M \quad (1a)$$

gesetzt wird, ist für $h > 2 R$ angenähert²⁾ die vertikale Komponente der Feldstärke, senkrecht zu r :

$$\mathfrak{H}_2 = M \left(\frac{3h^2}{(h^2 + r^2)^{3/2}} - \frac{1}{(h^2 + r^2)^{3/2}} \right) \cdot 10^{-1}. \quad (2)$$

1) Hierbei ist von dem Dämpfungsfaktor abgesehen, der in erster Näherung $e^{-2\pi a^2 \nu} (A)$ ist, wobei $\varrho^2 = h^2 + R^2$ und $a = \frac{1}{\mu} \sigma r$, worin σ die Leitfähigkeit in abs. E.M.-Einheiten ist. — Der Skineffekt kann $-\frac{a^2}{2}$ dann in erster Näherung durch eine Funktion $e^{-\frac{a^2}{2}} (B)$ dargestellt werden. — Für größere Abstände ist der Ausdruck (A) maßgebend. (Vgl. auch § 7). Es ist eine strenge Durchrechnung auf Grund der Gleichungen von Maxwell nach A. Sommerfeld (s. § 7) möglich, aber nur für den punktförmigen Dipol, was für die vorliegende Aufgabe nicht genügt. Deshalb wurde hier zunächst der eine Teil der Aufgabe in anderer Weise behandelt.

2) Diese Näherung gilt mit hier genügender Genauigkeit schon von $h = 2 R$ ab.

wobei mit Rücksicht auf spätere Betrachtungen statt h die Größe h^1 gesetzt ist. Zunächst ist $h' = h$. Man zerlegt jetzt den unendlichen Halbraum mit der Magnetisierungskonstante $\mu = 1$ in Kreisdrähte von der Höhe dh , der Breite dr , dem Umfang $2\pi r$. In jedem Ring wird eine EK induziert, die für ein Wechselfeld der Frequenz ν aus dem zeitlichen Differentialquotienten des aus der Stromstärke berechneten $\mathfrak{H}$ sich ergibt.

$$E = -\frac{1}{c} \frac{\partial N}{\partial t} \quad \text{worin} \quad N = q \mathfrak{H} \quad (3)$$

der Mittelwert (1) von E in Volt ist $10^{-8} 2\pi \nu \mathfrak{H}$ für einen Sinusstrom.

Abgelesen wurde bei allen Versuchen primär eine effektive Stromstärke als $I_0 = I_{\max} : \sqrt{2}$, zu der die entsprechende effektive Feldstärke gehört. Schließlich aber wird mit Detektor und Galvanometer ein Wert der Stromstärke abgelesen, der etwa einem elektrolytischen, nicht einem arithmetischen Mittelwert (vgl. W. Jäger, Elektrische Meßtechnik, I. Teil, 4. Abschnitt I. B.) entspricht, also sich zu der effektiven Stromstärke verhält wie $\sqrt{2} : \pi$. Doch gibt Verstärker mit Detektor auch keinen genauen elektrolytischen Mittelwert; denn für kleine Stromstärken ist der Ausschlag in dem betr. Bereich

kleiner als für große. Man hat vielmehr einen durch Eichung für einen bestimmten Galvanometerausschlag als Funktion einer primären effektiven Stromstärke ermittelten Faktor, in dem Verstärkungsgrad, Mittelwertverhältnis, Detektorwirkung enthalten sind. Man mißt quantitativ, wobei das System Verstärker-Detektor-Galvanometer nur als Anzeiger für eine konstante Stromstärke in der Hörschule gebraucht wird, die geeicht wurde mit effektiven Stromstärken. Auf verschiedene Art kann erreicht werden, daß der in den Verstärker eingehende Strom in meßbarer Weise stets auf denselben Wert gebracht wird. In manchen Fällen ist auch eine Nullmethode ohne Galvanometer mit Telephone verwendbar, die etwa fünfmal höhere Empfindlichkeit zu erreichen erlaubt. Stets hebt sich bei allen diesen Vergleichsmessungen und Eichungen der oben erwähnte Faktor heraus und braucht nicht berücksichtigt zu werden.

Hierin ist $\mathfrak{H}$ von der Phase abgesehen gleich dem Mittelwert des obigen $\mathfrak{H}$ in (2); und die Stromstärke I_0 bedeutet denselben Mittelwert. q ist der Kreisquerschnitt. Dann ist der im Kreisring mit dem Widerstand K (Ω p. ccm) induzierte Strom, da

$$E^1 = I^1 2\pi r K : dr dh \quad (4)$$

$$I_r' = 10^{-9} \frac{2\pi \nu M}{2\pi K} \left(3h'^2 \frac{dh dr}{r} \int_0^r \frac{2\pi r dr}{(h'^2 + r^2)^{3/2}} - \int_0^r \frac{dh dr 2\pi r}{r(h'^2 + r^2)^{3/2}} \right). \quad (5)$$

Die in der bei O gelegenen Hörschule wirksame Feldstärke $\mathfrak{H}_r'$ des induzierten Stromes I_r' in dem unendlich dünnen Kreisring mit dem Radius r ist

$$\mathfrak{H}_r' = \frac{2\pi r^2 I_r' \cdot 10^{-1}}{(r^2 + h'^2)^{3/2}}; \quad (6)$$

also ist die gesamte auf die Hörschule wirksame Feldstärke der induzierten Erdströme für $h^1 \gg R$:

$$\mathfrak{H}' = \frac{10^{-10} M \cdot \nu \cdot 2\pi}{K} \left[3 \int_{h_1}^{h_2} h'^2 dh \int_{r_1}^{r_2} \frac{r dr}{(r^2 + h'^2)^{3/2}} \int_0^r \frac{2\pi r dr}{(h'^2 + r^2)^{3/2}} - \int_{h_1}^{h_2} dh \int_{r_1}^{r_2} \frac{r dr}{(r^2 + h'^2)^{3/2}} \int_0^r \frac{2\pi r dr}{(h'^2 + r^2)^{3/2}} \right]. \quad (7)$$

Für den unendlichen Halbraum wird $r_1 = \infty$ und $h_2 = \infty$. Die Integration gibt zunächst:

$$\frac{10^{-10} M \cdot \nu \cdot 4\pi^2}{K} \int_{h_1}^{h_2} dh \int_{r_1}^{r_2} \frac{r dr}{(r^2 + h'^2)^{3/2}} \left(h'^2 \left[\frac{1}{(h'^2 + r^2)^{3/2}} \right]_r^0 - \left[\frac{1}{(h'^2 + r^2)^{3/2}} \right]_r^0 \right) \quad (8)$$

$$= \frac{10^{-10} M \cdot \nu \cdot 4\pi^2}{K} \int_{h_1}^{h_2} dh \left(- \int_{r_1}^{r_2} \frac{h'^2 r dr}{(r^2 + h'^2)^{3/2} (r^2 + h'^2)^{3/2}} + \int_{r_1}^{r_2} \frac{r dr}{(r^2 + h'^2)^{3/2} (r^2 + h'^2)^{3/2}} \right). \quad (9)$$

Setzt man zunächst überall $h = h^1$, so ist

$$\mathfrak{H}' = \frac{10^{-10} M \cdot \nu \cdot 4\pi^2}{K} \int_{h_1'}^{h_2'} dh' \left(- \int_{r_1}^{r_2} \frac{h'^2 r dr}{(r^2 + h'^2)^3} + \int_{r_1}^{r_2} \frac{r dr}{(r^2 + h'^2)^2} \right) = \frac{10^{-10} M \cdot \nu \cdot 4\pi^2}{K} \int_{h_1'}^{h_2'} dh' \left[\frac{h'^2}{4(r^2 + h'^2)^2} - \frac{1}{2(r^2 + h'^2)} \right]_{r_1}^{r_2} \quad (10)$$

$$= c_1 \int_{h_1}^{h_2} \left[\frac{(2r^2 + h'^2)}{4(r^2 + h'^2)^2} \right]_{r_1}^{r_2} dh'. \text{ Für } r_1 = 0^1 \text{ ist (11)}$$

$$\mathfrak{S}' = \frac{10^{-10} M \cdot v \cdot \pi^2}{8K} \left[\frac{h'}{r_2^2 + h'^2} + \frac{3}{r_2} \arctan \frac{h'}{r_2} \right]_{h_1}^{h_2} \quad (11a)$$

Für $r_1 = 0$ und $r_2 = \infty$ hat man aus

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}' &= \frac{10^{-10} M v \cdot 4\pi^2}{K} \int_{h_1}^{h_2} dh' \left(\frac{1}{2h'^2} - \frac{1}{4h'} \right) \quad (10) \\ &= \frac{10^{-10} M \cdot v \cdot \pi^2}{K} \left[\frac{1}{h'} \right]_{h_1}^{h_2} \quad (10a) \end{aligned}$$

Setzt man $h'^2 = h^2 + R^2$, wie das der ersten Näherung h' entspricht, so wird

$$\mathfrak{S}' = \frac{10^{-10} M \cdot v \cdot \pi^2}{K} \left[\frac{1}{\sqrt{h_1^2 + R^2}} - \frac{1}{\sqrt{h_2^2 + R^2}} \right] \quad (12)$$

Würde $h_1 = 0^2$ und $h_2 = \infty$, so ist

$$\mathfrak{S}^1 = \frac{10^{-10} M \cdot v \cdot 4\pi^2}{K} \int_{h_1}^{h_2} dh \left[\frac{h'^2 (2r^2 + h^2 + h'^2)}{(h'^2 - h^2)^2 \sqrt{r^4 + r^2(h^2 + h'^2) + h^2 h'^2}} \right]_{r_1}^{r_2} + \left[\frac{(r^2 + h^2)^2 + R^2 (r^2 + h^2)^{1/2}}{R^2 (r^2 + h^2)} \right]_{r_1}^{r_2} \quad (10')$$

Nimmt man als Grenzen $r_1 = 0$ und $r_2 = \infty$, so erhält man

$$\mathfrak{S}' = \frac{10^{-10} M \cdot v \cdot 4\pi^2}{K} \int_{h_1}^{h_2} dh \left(\sqrt{h^2 + R^2} \frac{2h}{R^4} - \frac{2h^2}{R^4} - \frac{1}{R^2} \right) \quad (11')$$

$$\mathfrak{S}' = \frac{10^{-10} M \cdot v \cdot 4\pi^2}{K} \left[\frac{2}{3R^4} (h^2 + R^2)^{3/2} - \frac{2}{3R^4} h^3 - \frac{h}{R^2} \right]_{h_1}^{h_2} \quad (12')$$

Setzt man $h_1 = 0$ und $h_2 = \infty$, so ist bei dem Grenzübergang zu ∞ auch das Glied 1. Ordnung in h bei dem ersten Ausdruck zu beachten.

Man erhält somit

$$\mathfrak{S}' = \frac{10^{-10} M \cdot v \cdot 8\pi^2}{3KR} \quad (13')$$

und

$$\mathfrak{S}' = \frac{10^{-10} \cdot v \cdot 8\pi^3 R}{3K} I_0 = 8,3 \cdot 10^{-9} \cdot v \cdot R I_0 : K \quad (14')$$

(von der Phase abgesehen, die in erster Näherung 90° ist gegen I_0) $\mathfrak{S}'$ ist achtdritteltmal größer wie bei der Annahme eines linearen Dipols.

Die Wirkung des Halbraumes von der Oberfläche bis zu einer beliebigen Tiefe und damit auch zwischen zwei beliebigen Tiefen läßt sich

1) Will man $r = 0$ hier als Spezialfall mit einschließen, so ist die Integrationskonstante zu berücksichtigen.

2) Die untere Grenze h_1 sollte der Annahme für Gleichung (2) entsprechend, groß gegen R sein. Doch wird im folgenden Abschnitt gezeigt, daß wenn $h^2 = h^2 + R^2$ gesetzt wird, in erster Näherung, auch $h^1 = 0$ als untere Grenze genommen werden kann.

$$\mathfrak{S}' = \frac{10^{-10} \cdot M \cdot v \cdot \pi^2}{K \cdot R} \quad (13)$$

oder für M seinen Wert aus (1a).

$$\mathfrak{S}' = \frac{10^{-10} v \cdot \pi^3 \cdot R}{K} I_0 \quad (14)$$

(10a) gibt auch $\mathfrak{S}'$ für den linearen Dipol; es müssen dann $h_1 = h_1$ und $h_2 = h_2$ groß sein.

Das Feld des primären Stromes in der Horschule ist

$$\mathfrak{S}_0 = \frac{2\pi I_0 10^{-1}}{R},$$

daher ist das Verhältnis der beiden Amplituden:

$$\mathfrak{S}^1 : \mathfrak{S}_0 = \frac{10^{-9} v \cdot \pi^2 R^2}{2K}.$$

§ 3. Bei der Berechnung wurde in Gleichung (9), um zu (10) zu gelangen, und die Integration durchzuführen im Nenner $h = h^1 = \sqrt{h^2 + R^2}$ gesetzt, was zu kleine Werte ergeben mußte.

Führt man ohne diese Vernachlässigung exakt die Integration durch, so erhält man:

nach (12') berechnen. Man setzt $h = nR$, wo n eine beliebige positive Zahl ist und erhält:

$$\mathfrak{S}' = 8,3 \cdot 10^{-9} \cdot v \cdot I_0 R (1 - 0,375 \cdot n^{-1} + 0,0625 \cdot n^{-3} - 0,0234 \cdot n^{-5} + 0,0117 \cdot n^{-7} \dots) : K. \quad (15')$$

Für $h = R$ ist

$$\mathfrak{S}' = 8,3 \cdot 10^{-9} \cdot v \cdot R I_0 \cdot 0,68 : K. \quad (16')$$

Für $n < 1$ ist

$$\mathfrak{S}' = 8,3 \cdot 10^{-9} \cdot v \cdot R I_0 \left(\frac{3}{2}(n - n^2) + n^3 - 0,375 n^4 + 0,0625 n^6 \dots \right) : K. \quad (17')$$

Hieraus ergeben sich folgende Werte, wenn der Gesamtwert von 0 bis $\infty = 1$ gesetzt wird:

$h = \frac{1}{40} R$; $\mathfrak{S}' = 0,038$. — $h = \frac{1}{20} R$; $\mathfrak{S}' = 0,067$. — $h = \frac{1}{10} R$; $\mathfrak{S}' = 0,135$. — $h = \frac{1}{8} R$; $\mathfrak{S}' = 0,164$. — $h = \frac{1}{5} R$; $\mathfrak{S}' = 0,248$. — $h = \frac{1}{4} R$; $\mathfrak{S}' = 0,296$. — $h = \frac{1}{2} R$; $\mathfrak{S}' = 0,477$. — $h = 1 R$; $\mathfrak{S}' = 0,680$. — $h = 1,5 R$; $\mathfrak{S}' = 0,77$. — $h = 2 R$; $\mathfrak{S}' = 0,820$. — $h = 3 R$; $\mathfrak{S}' = 0,877$. — $h = 4 R$; $\mathfrak{S}' = 0,907$. — $h = 5 R$; $\mathfrak{S}' = 0,925$. — $h = 8 R$; $\mathfrak{S}' = 0,953$. — $h = 10 R$; $\mathfrak{S}' = 0,963$. — $h = 20 R$; $\mathfrak{S}' = 0,982$. — $h = 50 R$; $\mathfrak{S}' = 0,9925$. — $h = 100 R$; $\mathfrak{S}' = 0,9963$.

Man sieht, da für $h = 20 R$, $\mathfrak{S}'$ schon bis auf 2 Proz. gleich dem maximalen Wert ist, daß für $R \ll c: \nu$ die Retardierung der $\mathfrak{S}'$ noch bedeutungslos ist.

Man kann auch das Endergebnis der mit den Feldstärken des linearen Dipol (L) berechneten Formel (10a) ($h^1 = h$) mit den $\mathfrak{S}'$ des flächenförmigen Dipol (F) nach Formel (12¹) vergleichen. Hierbei wird die

$$\frac{10^{-10} \cdot \nu \cdot \pi^3}{K} R I_0 = C_0$$

gesetzt.

Es ist von $h = 2 R$ bis $h = \infty$ für $L: \mathfrak{S}' = C_0 \cdot 0,5$, für $F: \mathfrak{S}' = C_0 \cdot 0,48$. Von $h = 1 R$ bis $h = \infty$ für $L: \mathfrak{S}' = C_0 \cdot 1$, für $F: \mathfrak{S}' = C_0 \cdot 0,85$. Von $h = 0,5 R$ bis $h = \infty$ für $L: \mathfrak{S}' = 2,0 \cdot C_0$, für $F: \mathfrak{S}' = 1,4 \cdot C_0$.

§ 4. Es soll untersucht werden, welcher Fehler im Resultat dadurch entsteht, daß die Integration mit der nicht genau richtigen Formel (2) (A) von § 5 statt mit (18) von § 5 vorgenommen wurde. Gleichung (12) wird einmal innerhalb der Grenzen a) $h = 0$ bis $h = 0,5 R$ und dann b) $h = 0,5 R$ bis $h = \infty$ angesetzt. Für a) ist (vgl. S. 000) $\mathfrak{S}' = C' R 0,48$; für b) ist daher $\mathfrak{S} = C' R 0,52$. Wenn also das gesamte Feld von $h = 0$ bis $h = 0,5 R$ um 30 Proz. zu klein wäre, so wäre der Fehler im Gesamtergebn erst 15 Proz. Es sind einerseits einzelne Teile des inneren Feldes

$r < R$ bei Benutzung von Formel (2) klein; andererseits ist das umgekehrte Außenfeld $r > R$ nach der Formel (12) weiter entfernt und schwächer, als es wirklich ist. Dadurch kompensieren sich die Fehler schon für $h = 0,2 R$ bis $h = 1 R$ auf weniger als 15, wahrscheinlich bis auf einige Prozente. Der Gesamtfehler durch Benutzung der ungenauen Formel (2) und der damit zusammenhängenden Integrationen und ihrer Ergebnisse kann also zunächst vernachlässigt werden. Aus Messungen des § 5 kann dieser Fehler dann genauer abgeschätzt werden.

§ 5. Die Gleichung (2) ist bekanntlich für h , vergleichbar mit R nicht gültig. Mit den strengen Formeln wäre aber die Integration nicht durchführbar, da man für das skalare Potential auf elliptische Funktionen kommt. Die Reihenentwicklung in Theta- oder in Kugelfunktionen gilt nur innerhalb bestimmter Bereiche; eine dreifache Integration an diesen Reihen ist gegen die Grenzen der Bereiche kaum möglich. — Um deshalb das Feld der Vertikalintensität (für Wechselstrom von 500 H) in geschlossener Form darzustellen, wurde eine dreigliedrige Formel gewählt. Den Hauptbestandteil bildet die der Integration in § 1 zugrunde gelegte, etwas umgeformte Formel (2) als erster Summand (A) der Summe in der Klammer. Der zweite Summand wird als (B), der dritte als (C) bezeichnet.

$$\mathfrak{S}_0 = I_0 \cdot 10^{-1} \left[\pi R^2 \frac{2(h^2 + R^2) - r^2}{(r^2 + h^2 + R^2)^{3/2}} + \frac{32(R - r)r^4 \cdot R^4}{[(R - r)^2 + h^2](r^2 + h^2 + R^2)^4} + \frac{32r^3(R^2 + r^2)R^4}{(r^2 + h^2 + R^2)^5} \right]. \quad (18)$$

Die Formel geht für $r = 0$ in den streng gültigen Ausdruck über

$$\mathfrak{S}_z = I_0 \cdot 10^{-1} 2\pi \frac{R^2}{(R^2 + h^2)^{3/2}}.$$

Für $r \sim R$ und für $h \ll R$, also nahe dem Draht, der dann als sehr lang und geradlinig aufgefaßt werden kann, wird (B)

$$\mathfrak{S}_z = 2 I_0 \cdot 10^{-1} \frac{R - r}{(R - r)^2 + h^2}$$

und für $h = 0: \mathfrak{S}_z = 2 I_0 \cdot 10^{-1} : (R - r)$, wozu $\frac{I_0 \cdot 10^{-1} 64 R^4}{(2 R^2 + h^2)^5}$ (C) bzw. für $h = 0 \frac{2 I_0 10^{-1}}{R}$ kommt.

Es überwiegt hier der erste Teil (B), der für einen geraden Draht strenggültig ist, um so mehr, je kleiner h und $R - r$ werden. Der zweite Teil (C) trägt dem Einfluß der Krümmung des Drahtkreises Rechnung, die mit zunehmenden h und $R - r$ die positiven Werte auf der Innenseite des Kreises

vergrößert, die negativen Werte auf der äußeren Seite schwächt. Für große r geht die Formel in den ersten Ausdruck¹⁾ der Formel des flächenförmigen Dipols über; denn die beiden letzten Ausdrücke

$$(B) \text{ und } (C) = - \text{ bzw. } + \frac{32 r^5 R^4}{r^{10}}$$

heben sich auf; desgleichen für große h und große r :

$$- \text{ bzw. } + \frac{32 r^5 R^4}{(r^2 + h^2)^5}.$$

Für große h und kleine r heben sich zwar die zwei letzten Ausdrücke nicht auf, verschwinden aber mit $1: h^{10}$, während der erste nur mit $1: h^3$ abnimmt. Die Formel 1 konvergiert also überall für große und für sehr kleine Werte von r sowie für große Werte von h und für kleine Werte von

1) Die obigen Formeln gelten für Polygone auch bei kleinen h um so genauer, je mehr die Polygone sich dem Kreis nähern. Schon für ein Oktogon ist der Wert für $h \geq 0,1 R$ und Drahtdicke $\ll R$ auf etwa 5 Prozent genau, wie die empirische Ausmessung des Primärfeldes zeigte.

1) J. Cl. Maxwell, Treatise § 702. — P. Debye in Encyklop. d. mathem. Wissensch. V. 2. Heft 3 Nr. 21. Lpzg. 1910. — H. Nagaoka, Phil. Mag. (6) 6. p. 19. 1903 gibt zur numerischen Berechnung des Feldes sehr geeignete Reihen; aber sie sind für die dreifache Integration ebenso wie der geschlossene von H. Weber gefundene Ausdruck mit einer e Funktion m. E. schwer verwendbar.

$R - r$ rasch nach den strenggültigen Formeln, wie auch die folgenden Vergleichen zeigen.

Dies Verhalten ist bei der dreifachen Integration wesentlich. Es muß nur noch rechnerisch nachgesehen werden, wie genau die Näherungen für r und $h < 5 R$ sind. Die Lage der Extrema von $+\mathfrak{H}_z$ und $-\mathfrak{H}_z$ für $h \ll R$ und $r \approx R$ ist $R - h$ für das positive und $R + h$ für das negative. Selbstverständlich kann die dreigliedrige Formel keine exakte Darstellung geben. Mit einem vierten Ausdruck ließe sich die Annäherung noch erheblich weiter treiben. Eine etwas bessere Näherung könnte man auch schon durch Verwendung von Wurzeln im 2. und 3. Ausdruck erhalten. Doch ist das für den vorliegenden Fall noch bedeutungslos; denn die absolute Bestimmung von $\mathfrak{H}'$ verglichen mit $\mathfrak{H}$ hat selbst bei großer Homogenität des Untergrunds einen experimentellen Fehler von etwa ± 5 Proz. Die relative Bestimmung, die Vergleichung der induzierten Feldstärken untereinander, wird auch nur auf 5 Proz. genau. Es ist aber die Integration von B und C analog der Integration, die für A ausführbar war, noch nicht geglückt; es ließ sich nur abschätzen, daß die Berücksichtigung von B und C zusammen das Resultat um weniger als 30 Proz. beeinflusst (vgl. § 4).

Um das tatsächlich vorhandene Feld mit dem nach der genäherten Formel (18) berechneten zu

vergleichen, wurde der Weg über das Experiment gewählt und das magnetische Feld einer Kreisspule mit Wechselstrom (Frequenz 500 H) ausgemessen, in den Tabellen als beob. bezeichnet. — Die Genauigkeit solcher Messung ergibt sich aus den folgenden Zahlen, wobei das gemessene Feld auf der Achse mit den in diesem Fall leicht streng (vgl. § 1 (1)) zu berechnenden Werten verglichen wird.

h in m. $R=0.75$ m	beob.	ber.
0	(1)	(1)
0,50	0,57	0,55
1,00	0,235	0,230
1,50	0,084	0,082
2,00	0,045	0,043

Tabelle des Abstandes (r_0) des neutralen Punktes, für den $\mathfrak{H}_0 = 0$. — 1. nach der Formel des linearen Dipol (L): $2h^2 = r_0^2$; 2. des Flächendipol (F): $2h^2 + 2R^2 = r_0^2$; 3. nach der Gesamtformel (18), die genähert: $r_0^2 = 2h^2 + R^2$ ergibt (G).

h in $R=1$	r_0 beob.	(L) ber.	(F) ber.	(G) ber.
0,08	1	0	1,41	1
0,24	1,13	0,33	1,44	1,08
0,50	1,26	0,70	1,58	1,22
1,33	2,25	1,88	2,38	2,14
2,00	3,00	2,80	3,15	3,00

Vergleichung des Feldes nach Formel (18) mit dem tatsächlichen Feld.

$h = 0,08$; $H_0 = 6,26$. Das Feld in der Mitte H_0 wird gleich dem hier angegebenen Wert gesetzt.
Alle Längen sind in $R = 1$ gemessen.

$r = 0,5$;	$A = + 3,14$;	$B = + 1,66$;	$C = 1,60$.	$S = + 6,40$.	Beob. + 6,6	($\pm 0,5$)
$r = 1,0$;	$A = + 0,56$;	$B = + 0$	$C = + 2$	$S = + 2,5$.	Beob. + 3	($\pm 0,5$)
+ Extr. $r = 0,940$;	$A = + 0,73$;	$B = + 12$;	$C = + 2,12$.	$S = + 14,8$.	Beob. + 17,2	($\pm 0,5$)
– Extr. $r = 1,06$;	$A = + 0,426$;	$B = - 11,6$;	$C = + 2,4$.	$S = - 9,5$.	Beob. - 9,60	($\pm 0,2$)
$r = 1,5$;	$A = + 0,039$;	$B = - 2,86$;	$C = + 0,96$.	$S = - 1,90$.	Beob. - 1,82	($\pm 0,1$)
$r = 2,0$;	$A = - 0,112$;	$B = - 0,82$;	$C = + 0,325$.	$S = - 0,53$.	Beob. - 0,545	($\pm 0,03$)
$r = 3,0$;	$A = - 0,069$;	$B = - 0,013$;	$C = + 0,086$.	$S = - 0,142$.	Beob. - 0,145	($\pm 0,01$)
$r = 4,0$;	$A = - 0,037$;	$B = - 0,032$;	$C = + 0,024$.	$S = - 0,045$.	Beob. - 0,045	($\pm 0,002$)

$h = 0,24$; $H_0 = 5,6$.

+ Extr. $r = 0,79$;	$A = + 1,08$;	$B = + 2,42$;	$C = + 1,34$.	$S = 5,84$.	Beob. + 7,00.	($\pm 0,10$)
$r = 1$;	$A = + 0,600$;	$B = 0$;	$C = + 1,78$.	$S = + 2,38$.	Beob. + 2,41.	($\pm 0,05$)
$r = 2,0$;	$A = - 0,103$;	$B = - 0,75$;	$C = + 0,39$.	$S = - 0,46$.	Beob. - 0,48.	($\pm 0,02$)
$r = 3,0$;	$A = - 0,068$;	$B = - 0,126$;	$C = + 0,084$.	$S = - 0,110$.	Beob. - 0,120.	($\pm 0,010$)

$h = 0,50$; $H_0 = 4,50$.

$r = 0,5$;	$A = + 2,57$;	$B = + 0,40$;	$C = + 0,66$.	$S = 3,63$.	Beob. 4,35	($\pm 0,10$)
$r = 1$;	$A = + 0,618$;	$B = 0$	$C = + 1,11$.	$S = + 1,73$.	Beob. + 1,56	($\pm 0,05$)
$r = 1,5$ (nahe Extr.)	$A = + 0,035$;	$B = + 1,085$;	$C = + 0,65$.	$S = - 0,40$.	Beob. - 0,57	($\pm 0,03$)
$r = 2$;	$A = - 0,0075$;	$B = - 0,547$;	$C = + 0,22$.	$S = - 0,32$.	Beob. - 0,36	($\pm 0,01$)
$r = 3$;	$A = - 0,061$;	$B = - 0,111$;	$C = + 0,076$.	$S = - 0,100$.	Beob. - 0,13	($\pm 0,02$)
$r = 4$;	$A = - 0,0342$;	$B = - 0,0300$;	$C = + 0,0230$.	$S = - 0,041$.	Beob. - 0,045	($\pm 0,005$)

$h = 0,82$; $H_0 = 2,91$.

neg. Extr. $r = 1$;	$A = 0,635$;	$B = 0$;	$C = 0,478$.	$S = + 1,11$.	Beob. + 1,23.	
$r = 2$;	$A = 0,081$;	$B = - 0,20$;	$C = + 0,17$.	$S = - 0,11$.	Beob. - 0,14.	

$$h = 1,335; H_0 = 1,35.$$

$r=1;$	$A=+0,515;$	$B=0;$	$C=+8,38 \cdot 10^{-2};$	$S=+0,600.$	Beob. $+0,695$ ($\pm 0,05$)
$r=1,5;$	$A=+0,184;$	$B=-0,063;$	$C=+0,110;$	$S=+0,231.$	Beob. $+0,250$ ($\pm 0,02$)
$r=2;$	$A=+4,2 \cdot 10^{-2};$	$B=-8,7 \cdot 10^{-2};$	$C=8,0 \cdot 10^{-2};$	$S=+0,036.$	Beob. $+0,037$ ($\pm 0,005$)
$r=3;$	$A=-2,31 \cdot 10^{-2};$	$B=-4,7 \cdot 10^{-2};$	$C=+3,6 \cdot 10^{-2};$	$S=-3,4 \cdot 10^{-2}.$	Beob. $-0,0405$ ($\pm 0,005$)

$$h = 2,0; H_0 = 0,561.$$

$r=0,5;$	$A=+4,84 \cdot 10^{-1};$	$B=+1,3 \cdot 10^{-3};$	$C=+1,25 \cdot 10^{-3};$	$S=+0,487.$	Beob. $+0,495$ ($\pm 0,02$)
$r=1,0;$	$A=+3,22 \cdot 10^{-1};$	$B=0;$	$C=+8,2 \cdot 10^{-3};$	$S=+0,33.$	Beob. $+0,35$ ($\pm 0,01$)
$r=1,5;$	$A=+0,174;$	$B=-1,19 \cdot 10^{-2};$	$C=+1,74 \cdot 10^{-2};$	$S=+0,181.$	Beob. $+0,210$ ($\pm 0,01$)
$r=2;$	$A=+0,079;$	$B=-1,45 \cdot 10^{-2};$	$C=+2,35 \cdot 10^{-2};$	$S=+0,089.$	Beob. $+0,092$ ($\pm 0,005$)

$$h = 2,67; H_0 = 0,268.$$

$r=1,0;$	$A=1,92 \cdot 10^{-1};$	$B=0;$	$C=+1 \cdot 10^{-3};$	$S=+0,193.$	Beob. $+0,204$ ($\pm 0,007$)
$r=1,5;$	$A=0,128;$	$B=-0,96 \cdot 10^{-3};$	$C=+2,95 \cdot 10^{-3};$	$S=+0,130.$	Beob. $+0,134$ ($\pm 0,005$)
$r=2,0;$	$A=+0,0758;$	$B=-3,0 \cdot 10^{-3};$	$C=+4,95 \cdot 10^{-3};$	$S=+0,078.$	Beob. $+0,083$ ($\pm 0,005$)
$r=3,0;$	$A=+0,0189;$	$B=-0,55 \cdot 10^{-2};$	$C=0,59 \cdot 10^{-2};$	$S=+0,0193.$	Beob. $+0,021$ ($\pm 0,003$)

$$h = 3,34; H_0 = 0,149.$$

$r=1;$	$A=0,118;$	$B=0;$	$C=+1,6 \cdot 10^{-4};$	$S=+0,118.$	Beob. $+0,116$ ($\pm 0,002$)
$r=2;$	$A=+6,00 \cdot 10^{-2};$	$B=-0,62 \cdot 10^{-3};$	$C=+1,17 \cdot 10^{-3};$	$S=+0,0605.$	Beob. $+0,602$ ($\pm 0,001$)
$r=3;$	$A=+2,40 \cdot 10^{-2};$	$B=-2,00 \cdot 10^{-3};$	$C=+2,08 \cdot 10^{-3};$	$S=+0,024.$	Beob. $+0,023$ ($\pm 0,001$)

Aus der Tabelle folgt, daß schon der Ausdruck A (Formel (2)), der allein für die Integration benutzt wurde, von etwa $h = 0,50$ für $r \geq 4R$ und von $h = 2,0R$ für alle r für viele Zwecke genügend genaue Werte gibt. Benutzt man die Formel für den linearen Dipol, so ist wie z. B. aus der obigen Tabelle hervorgeht, die Formel für Abstände unter $h = 0,50R$ völlig unbrauchbar, und die Näherung an die richtigen Werte ist für $h > 0,5R$ schlechter als mit Formel A . Der Ausdruck A gibt für physikalische Probleme, in denen die magnetische Nahwirkung von Kreisströmen berechnet wird, eine bessere Näherung als die Formel des linearen Dipol; dabei ist er ebenso einfach verwendbar. $Ries = 1$ gesetzt.

Nach der einfachen Dipolformel berechnet, ist in obigen willkürlichen Einheiten das Feld für $h = 0,50$: $r = 0,5$; ber. $\Phi = 0,44$ — $r = 1$; ber. $\Phi = -0,90$ — $r = 4$; ber. $\Phi = 0,046$. — $h = 1,335$: $r = 1$; ber. $\Phi = +1,12$ — $r = 3$; ber. $\Phi = -0,045$. — $h = 2,0$; — $r = 0,5$; ber. $\Phi = 0,52$ — $r = 2$; ber. $\Phi = +0,070$. — $h = 2,67$ — $r = 1,0$; ber. $\Phi = +0,22$ — $r = 3,0$; ber. $\Phi = +0,016$. — $h = 3,34$. — $r = 1$; ber. $\Phi = +0,130$ — $r = 3$; ber. $\Phi = +0,021$. — Man ersieht durch Vergleichung mit den Zahlen in der Tabelle, daß die Werte aus der Formel für den Flächendipol erheblich besser mit den tatsächlichen Werten stimmen.

Die letzte Vertikalreihe gibt in Klammern die Fehler der Beobachtung in den betreffenden Einheiten. S bedeutet die Summe der Ausdrücke A, B, C . Die Messung geschah mit schwachem Wechselstrom, Verstärker, Detektor mit Abzweigungswiderständen durch Einstellen auf gleichen Ausschlag.

Ein Quadrat mit den Seiten a gibt für große

Abstände $h > 5a$ auf weniger als 0,5 Proz. dasselbe Feld im Mittelpunkt wie der Kreis gleichen Flächeninhalts, was auch aus der bekannten Zerlegung einer Fläche in einzelne Stromkreise für große Abstände abzuleiten ist.

Ein Quadrat mit einer Seite $a = 0,932$ gibt von den kleinsten Werten von h bis etwa $h = a$ im Mittelpunkt auf etwa 3 Proz. dasselbe Feld wie der Kreis mit dem Radius 1. Von etwa $h = a$ ab nimmt das Feld für dies Quadrat allmählich zu und erreicht für $h = 3a$ auf etwa 3 Proz. die dem Kreis von gleichem Flächeninhalt wie das Quadrat zukommende Wirkung. Letztere ist also 1,115 mal größer als die des Kreises von Radius 1.

Vom Mittelpunkt nach außen wurde das Feld eines Quadrates $a = 0,932$ auf der Mittelnormalen Q_s zu einer Seite, auf der Diagonale Q_d mit den Werten auf dem Radius des Kreises $R = 1$ für $h = 0,5$ verglichen. Die Werte sind für die Berechnung von Messungen § 8 benutzt.

Für ein regelmäßiges Achteck mit einer durch den Mittelpunkt gehenden Verbindungslinie d der gegenüberliegenden Ecken $d = 0,97$ verschwindet der Unterschied gegen den Kreis mit $R = 1$ schon für $h = 0,2$ auf ± 1 Proz. sowohl für die Mitte $r = 0$ wie für andere Werte von r sowohl auf den Diagonalen wie auf den Seitenmittelnormalen; für größere h ist der Unterschied ganz zu vernachlässigen.

Man kann daher statt Kreise regelmäßige Achtecke legen, was natürlich viel einfacher auszuführen ist. Dabei kommt es nicht auf exakte Regelmäßigkeit an. — Wenn die Messungen genau ausgewertet werden sollen, so bestimmt man entsprechend genau den Flächeninhalt der Stromschleife und verwendet für die Berechnung des Erdwiderstandes von $h = 1$ ab den aus diesem

Flächeninhalt f berechneten Radius des äquivalenten Kreises. Dieser ist mit einem Fehler von ± 1 Proz. für Quadrate, wobei also die Seite $a = \sqrt{f}$ ist, $2R = 1,04a$, für ein Sechseck mit der Eckendiagonale d_6 ist $2R = 1,025d_6$, für ein Achteck ist $2R = 1,005d_8$. Für die Kompensationsberechnung können mit ausreichender Genauigkeit die Seiten dem doppelten Radius proportional gesetzt werden.

§ 6. Bei der obigen Berechnung der induzierten Komponente sind noch nicht berücksichtigt die Unterschiede in der Phasenverschiebung, die Abschirmung und der Skineffekt. Je nach dem Widerstand der Erdschichten haben die verschiedenen Elementarstromkreise etwas verschiedene Phasen, deren Unterschiede, wie eine überschlägige Rechnung ergibt, für spez. Widerstände von 10^{-4} bis $10^{-6} \Omega$ etwa zwischen 80° und 89° liegt, also experimentell bei den sonstigen Fehlerquellen vorläufig ohne Bedeutung ist. — Da, wo die Drahtleitung liegt (in den meisten Fällen also auf der Dipolachse) zieht der Drahtwechselstrom mit zunehmender Frequenz die Erdwechselströme an sich. Die Untersuchungen von Haberland¹⁾, Mayr, Pollaczek, Rüdenberg, haben diesen letzteren Fall zum Gegenstand. Zu ähnlichen Schlüssen führen auch die Untersuchungen von A. Sommerfeld²⁾ und von G. Lenz über den Skineffekt in Spulen; doch bleiben in dem Solenoid selbst die Kraftlinien im wesentlichen ungeändert. — Die dem Draht sehr nahen, an ihn gezogenen Strom- und Kraftlinien, die den Skineffekt zeigen, konnten in der oben für das Feld eingesetzten Formel zunächst unberücksichtigt bleiben. Ihr Beitrag ist hier klein für einen Abstand $h \leq 10^{-1} R$ der Kreisschleife, weil da der Erdwiderstand wegen des kleinen Querschnittes relativ groß wird und weil die Kraftlinien unmittelbar auf der anderen Seite des Drahtes umgekehrt verlaufen, so daß die Summe dieser Stromwirkungen in der Hörspule fast verschwindet und damit auch ihr Skineffekt. Dagegen werden die hauptsächlich wirksamen Feldlinien in größerer Entfernung vom Draht im Innern des Kreises und in größeren Vertikalabständen nur wenig gegenüber dem Gleichstromverlauf für die hier angewandten Frequenzen von $\nu \leq 500 H$ und für die verwandte Drahtdicke geändert, so daß man je nach der Frequenz und

Tiefe den Skineffekt zunächst vernachlässigen kann.

Zu beachten ist noch die Schirmwirkung. Man kann in erster Näherung die Abnahme der Amplitude des eindringenden induzierenden Feldes und die des in der Tiefe h induzierten und von da wieder bis zur Oberfläche kommenden Feldes ausrechnen mit Hilfe der Näherungsformel für ebene homogene Wechselfelder $A = A_0 \cdot e^{-2h} \cdot f$

wo $f = 2\pi \sqrt{\mu \sigma \nu}$ ist, worin $\sigma = \frac{1}{K} \cdot 10^{-9}$. Der

Faktor 2 tritt auf, weil Hin- und Rückweg berücksichtigt werden. A wird also $= 1:e = 0,368$, wenn $h_1 = 700$ m ist für $K = 4 \cdot 10^5$ Ohm, $\nu = 500 H$, $\mu = 1$. In Gegenden mit Kalk, Granit, Gneiß in der Tiefe dürfte der spez. Widerstand in 300—700 m Tiefe meist größer als $4 \cdot 10^5$ Ohm sein, h_1 also auch größer als 700 m. Dann ist auch die Frequenzabhängigkeit für den Kreisstrom nicht genau prop. $\sqrt{\nu}$, sondern liegt zwischen $\sqrt{\nu}$ und ν und der Zahlenfaktor ist kleiner als 2π , was a. a. O. genauer berechnet werden soll.

§ 7. Eine strenge Lösung des Einflusses der Phasenverschiebung für hohe Frequenzen wäre möglich in größerer Entfernung vom primären Stromkreis, wenn dieser als schwingender linearer Dipol über dem unendlichen Halbraum von endlicher Leitfähigkeit aufgefaßt wird. Man berechnet die in die Erde eindringende, dem Dipol noch anhaftende elektromagnetische Feldschwingung in ähnlicher Weise, wie das A. Sommerfeld für einen anderen Fall ausgeführt hat. Da aber die vorhergehende Rechnung § 3 zeigte, daß der größte Beitrag, nämlich 82 Proz. innerhalb eines Abstandes $h = 2 R$ liegt, der Stromkreis also nicht als linearer Dipol gelten kann, so kann eine solche Lösung, wobei die Feldgleichungen nach Cl. Maxwell vollständig berücksichtigt werden, ergänzende Aufschlüsse geben; diese werden besonders wertvoll, wenn man zu größeren Tiefen vordringt.

Vorläufig können für die Versuche nur Durchmesser bis zu einigen Kilometern in Aussicht genommen werden. Größere Kreise bedingen zu hohe Kosten für das Leitungsmaterial und sind störungsfrei in Deutschland nicht mehr leicht zu finden. Die etwaige Benutzung von Telegraphenleitungen, die es auch in Gegenden frei von Kraftleitungen gibt, sind nach der Erfahrung von Herrn Prof. O. Hecker wegen der vielen Erdungen an solchen Leitungen nicht empfehlenswert. Auch dürfen die Leitungen kaum mit 5 Amp. Wechselstrom bei der erforderlichen Potentialdifferenz von 200—300 V belastet werden.

Viel stärker als Skineffekt ist unter Umständen die Wirkung der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf die Phasenverschiebung, worauf

1) G. Haberland, Zeitschr. f. angew. Mathem. und Mech. **6**, 366, 1926; O. Mayr, Elektrotechn. Zeitschr. **45**, 1352, 1925; F. Pollaczek, Elektr. Nachrichten Technik **3**, 339, 1926. R. Rüdenberg, Zeitschr. f. angew. Math. und Mech. **5**, 361, 1925 und Elektrotechnische Zeitschr. **47**, 359, 1926.

2) Vgl. Ph. Frank und R. Mises, Differential- und Integralgleichungen der Physik, Bd. II. Abschnitt IV. Kap. 14 § 3 von A. Sommerfeld. Braunschweig 1925.

G. Breit zuerst aufmerksam machte gelegentlich des Vorschlages von Swann, durch ein rings um die Erde gelegtes Kabel deren Gesamtfähigkeit zu messen (s. p. 488).

Bei der hier beschriebenen Anordnung läßt sich diese störende Wirkung leicht berechnen. Es sei der Radius der Schleife = 10 km. Man habe durch Schleifen von kleinerem Durchmesser nacheinander die Leitfähigkeit für verschiedene Tiefen berechnet. Als tiefster Abschnitt, dessen Gesamtwirkung zusammengefaßt wird, wird der Abschnitt gewählt von $h = 1 R$ bis $h =$ unendlich mit 32 Proz. der Wirkung, wobei die Tiefe von $1 R$ bis $5 R$ von der induzierten Vertikal-komponente 24,5 Proz. bedingt mit dem Schwerpunkt bei etwa $1,8 R$ und daher vor allem in Frage kommt (s. § 3). Nur noch 3,8 Proz. entfallen auf $h = 5 R$ bis $10 R$; 1,9 Proz. auf $10 R$ bis $20 R$; 1,0 Proz. auf $h = 20 R$ bis $50 R$; und 0,75 Proz. auf die Tiefe $50 R$ bis ∞R . Für den Schwerpunkt bei $1,8 R$ ist für $\nu = 500$ H und $R = 10$ km, die Verzögerung $36:3 \cdot 10^5 = 1,2 \cdot 10^{-4}$ sec oder $6 \cdot 10^{-2} \tau$ oder $3,4^\circ$. Die Sekundärkomponente für diesen Anteil wird dadurch um $2 \cdot 10^{-3}$, die gesamte wird um $2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,24 = 5 \cdot 10^{-4}$ geschwächt. Für den Anteil von $R = 5$ bis $R = 10$ mit Schwerpunkt in etwa $6,5 R$ ist die Schwächung $3 \cdot 10^{-2}$, für die gesamte induzierte daher etwa $1 \cdot 10^{-3}$ der Gesamtwirkung. — Genauer kann man die Phasenverschiebung nach einer von A. Rostagni¹⁾ auf Grund von Levi-Civitas Untersuchungen gegebenen Formel für einen geradlinig angespannten Draht abschätzen in Zusammenhang mit der bekannten Formel für die Phasenverschiebung in einem Transformator. Die Tiefe h sei hierbei groß verglichen mit dem Radius des Stromkreises; das ist gerade der Fall, in dem erhebliche Unterschiede gegen 90° auftreten können. Wesentlich sind hierbei die Phasendifferenzen, welche von den Stellen kommen, wo die Hauptwirkung ausgeübt wird. Letzteres ist etwa der Kegel der positiven Halbwerte der Feldstärken, für den angenähert $r = 0,5 h$ ist.

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{K(4h^2 - r^2)}{4\pi\nu d 2h(4h^2 + r^2)}$$

(mit einem Fehler von etwa ± 10 Proz.)

$$= \frac{K \cdot 0,85}{8\pi\nu d h}$$

Für eine Erdschicht von 1000 m, also einer Dicke d von 10^5 cm, und von einer mittleren Tiefe von 500 m oder $h = 5 \cdot 10^4$ cm mit $K = 5 \cdot 10^5 \Omega = 5 \cdot 10^{14}$ cgs ist φ etwa 83° .

Das induzierte Feld kann man sich dann in zwei Komponenten zerlegt denken, eine um 90°

gegen das Primärfeld verschobene und eine ihm phasengleiche bzw. 180° verschobene. Je höher die Frequenz, um so mehr überwiegt relativ die phasengleiche, um so schwächer wird die um 90° verschobene. Es ist also hier wie überhaupt bei allen geoelektrischen Messungen wesentlich mit verschiedenen Frequenzen zu arbeiten, und zwar bei Tiefen über 500 m mit Frequenzen kleiner als 600 H. Man wählt z. B. 500 H, 300, 75 H, 25 H. Ergeben diese keine Unterschiede, so ist das Produkt Leitfähigkeit mal Mächtigkeit sehr klein.

Gesteine, die stark geschiefert sind, können stören. Das Wasser auf den Schieferungsflächen entspricht einer Kondensatorbelegung und bewirkt daher eine hohe Kapazität und große störende Phasenverschiebungen, die sich örtlich stark ändern und exakte Induktionsmessungen unmöglich machen. Frequenzverringern wirkt auch da nützlich, verringert die Kapazitätswirkungen. Die induzierte Komponente ist nach Formel (14) dem Radius der Schleife und der Frequenz proportional. In dem oben erwähnten Beispiel mit $R = 10$ km ist die induzierte Feldstärke H , wenn man die von Chapman¹⁾ aus den erdmagnetischen Variationen angenähert berechnete mittlere Leitfähigkeit der ganzen Erde zugrunde legt, etwa 1000 mal größer als der Fehler der Meßgenauigkeit. Eine Vergrößerung derselben ist also unnötig, und man kann, um die Retardation und Phasenverschiebung bei größeren Radien nicht stärker zu machen, die Frequenz dem Radius proportional verkleinern. Dadurch werden auch alle anderen Fehler herabgedrückt, wie Skineffekt, Wellenstrahlung, kapazitive Phasenverschiebung. Bei Anwendung verschiedener Frequenzen kann man aber auch die Phasenverschiebung exakt berechnen, weil diese proportional ist. $\mathfrak{F}' : \mathfrak{F}_0$ sollte ν prop. sein für $\varphi = 90^\circ$. Ändert sich $\mathfrak{F}' : \mathfrak{F}_0$ anders, so ergibt sich φ aus der obigen Gleichung.

Die Frequenzverminderung bringt keine großen experimentellen Schwierigkeiten bis etwa 50 H, also bis 10 km Radius oder für Tiefenforschung bis 20 km. Dann aber nimmt der Verstärkungsgrad der üblichen Verstärker merklich ab. Doch dürfte man bis zu 100 km noch eine Meßgenauigkeit von etwa 20 Proz. erzielen, die genügt, da man sich erst über die Größe und über die horizontale Variation der Leitfähigkeit in solchen Tiefen unterrichten sollte.

Da die obige Formel für $\operatorname{tg} \varphi$ nur angenähert gilt und nur feststeht, daß $\operatorname{tg} \varphi$ prop. $1:\nu$ ist, so verfährt man folgendermaßen: Das induzierte Feld ist $\mathfrak{F}' = \nu \cdot \mathfrak{F}'_c$ (vgl. Formel (14¹⁾), in der Phase φ , wobei $\operatorname{tg} \varphi = c'/\nu$ gegen die Primärkomponente ist. c' gelte als Unbekannte, φ' gibt ab

1) Vgl. l. c. p. 488, Anm. 1.

1) A. Rostagni, R. Acc. Lincei Ser. 6a 1. Sem.; 7, 1006, 1928.

an die eine Komponente $\mathfrak{H}_1$, die gegen das Primärfeld die Phasendifferenz 0 hat, den Betrag $\mathfrak{H}' \cos \varphi$. An die andere Komponente $\mathfrak{H}_2$ mit 90° Differenz wird $\mathfrak{H}' \sin \varphi$ abgegeben. Also ist $\mathfrak{H}_1 = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}' \cos \varphi = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}' v : \sqrt{1 + c'^2 : v^2}$ und

$$\mathfrak{H}_2 = \mathfrak{H}' v : \sqrt{1 + v^2 : c'^2}.$$

Sind $(\mathfrak{H}_1)_a$ und $(\mathfrak{H}_2)_a$ für v_a , sowie $(\mathfrak{H}_1)_b$ und $(\mathfrak{H}_2)_b$ für v_b gemessen, wobei die Frequenzen ν_a und ν_b bekannt sein müssen, und in erster Näherung stets $(\mathfrak{H}_1)_a = (\mathfrak{H}_1)_b = \mathfrak{H}_0$ gesetzt werden darf, so ist

$$\begin{aligned} (\mathfrak{H}_1)_a^2 \cdot v_b^2 : (\mathfrak{H}_2)_b^2 : v_a^2 &= Q \\ &= (\operatorname{tg}^2 \varphi_b + 1) \operatorname{tg}^2 \varphi_a : (\operatorname{tg}^2 \varphi_a + 1) \operatorname{tg}^2 \varphi_b \\ &= (c'^2 + v_b^2) : (c'^2 + v_a^2) \end{aligned}$$

oder

$$c'^2 = (v_b^2 - Q v_a^2) : (Q - 1).$$

Hiermit ist $\operatorname{tg} \varphi$ für jeden Wert von ν in dem speziellen Fall gegeben. Voraussetzung ist nur, daß ν_a und ν_b so weit voneinander verschieden sind, daß $\mathfrak{H}'_a \sim (\mathfrak{H}_2)_a$ merklich verschieden von $\mathfrak{H}'_b \sim (\mathfrak{H}_2)_b$ ist. Das ist im einzelnen Falle mit den oben erwähnten Frequenzen auszuprobieren. An sich wären die größten Differenzen von ν für die Rechnung am günstigsten, aber experimentell ist die Messung mit niedersten Frequenzen schwieriger.

§ 8. Die ersten Experimente wurden, wie erwähnt, bei Jena vorgenommen. Eine quadratische Erdschleife von 50 m Seite und eine quadratische einfache Normalschleife von 25 m werden ausgelegt, dann solche von 100 m und 150 m, schließlich von 1200 m und 800 m. Verwandt wurden Stromstärken von 0,05 bis 3 Amp. mit einer möglichst sinusförmigen Frequenz von etwa 500 H bis 800 H. Erreichbar war damals ein Minimum von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ des Primärfeldes. — Das induzierte um 90° verschobene magnetische Feld wird dabei kompensiert durch ein Feld, das durch Induktion übertragen wird, und dessen Stärke dadurch geändert werden kann, daß ein induktionsfreier Widerstand in den Kreis dieses Kompensationsstromes, der das Feld erzeugt, geschaltet wird. Dieser induzierte Strom durchfloß eine Spule, die das kompensierende, sekundäre magnetische Feld erzeugte, und die über der Hörspule lag.

Der vertikale Abstand dieser Sekundärspule von der Hörspule konnte geändert werden. Durch empirische Eichung wurde der Übertragungskoeffizient für 1 Amp. Primärstrom, 100 Ω Widerstand im Sekundärkreis und für verschiedene Höhenabstände genau ermittelt und graphisch aufgetragen. Das induzierte Feld ist umgekehrt proportional dem in den Sekundärkreis

geschalteten induktionsfreien Widerstand vermehrt um den Wechselstromwiderstand des Sekundärkreises. Der Übertragungskoeffizient ändert sich mit der Frequenz; er wurde deshalb für $\nu = 400$ H, 500 H, 650 H gemessen. Damit ist das Sekundärfeld bestimmt. Man braucht den Primärstrom nicht zu messen, sondern bezieht alles auf 1 Amp.; denn das Verhältnis des Sekundär- zum Primärfeld ändert sich nicht mit der Stromstärke. Man mißt weiter bei einem Kreisstrom den Radius R der Normalschleife oder bei einem Quadrat die Seite a , aus welcher der äquivalente Radius $R = 0,58 a$ zu berechnen ist. — Aus den Messungen ergab sich z. NB., das induzierte magnetische Feld zu etwa $4,0 \cdot 10^{-1} \gamma I_0$ für $a_1 = 1200$ m oder $R_1 = 700$ m und für $a_2 = 800$ m oder $R_2 = 460$ m, wobei in der zweiten Schleife mit a_1 der Strom in entgegengesetztem Sinn wie in a_2 lief. Nach Formel (14') ist $\mathfrak{H}' = \frac{10^{-10} \cdot \nu \cdot 8\pi^3}{3K} - (700 - 460) \cdot 10^2$ für die Zwei-

schleifen. Demnach war K im Mittel etwa $3 \cdot 10^4$. Wahrscheinlich ist dieser Wert zu hoch. Es wurde mit etwas zu hohen Frequenzen und Potentialen gearbeitet, was Ausstrahlung und Kapazitätsströme bedingt. Letztere wirken elektromagnetisch auf die Hörspule ein; denn die Hörspule als Rahmenantenne verhält sich mit dem hochempfindlichen Niederfrequenzverstärker zusammen wie ein allerdings sehr schwach arbeitender Empfänger für die betr. Frequenz von 500 H. Außerdem dürfen für diese relativ hohen Frequenzen bei $R_1 = 700$ m die Abschirmungs-, Skineffekte und Phasenverschiebungen nicht ganz vernachlässigt werden. Auf Grund der bei den ersten Versuchen in Jena gemachten Erfahrungen wurde die Leistung des Niederfrequenzverstärkers vermehrt und die Wirkung der Hörspule als Rahmenantenne durch geeignete Schaltung stark herabgesetzt, so daß jetzt ein reines Wechselfeld mit einer Amplitude von $1 \cdot 10^{-2} \gamma$ in der Hörspule auf ± 10 Proz. genau am Galvanometer des Verstärkers meßbar war, ein Feld von $8 \cdot 10^{-3} \gamma$ war gerade noch galvanometrisch wahrnehmbar. Ein Feld von $5 \cdot 10^{-3} \gamma$ war mit Telefon hörbar, sowie keine Trambahnstörungen usw. auftreten. — Weiter wurde die Kompensation des Primärfeldes verbessert; denn die eben erwähnte Genauigkeit nützt nichts, wenn nicht die Kompensation so genau ist als das geringste $\mathfrak{H}'$ beträgt, das noch gehört werden soll. Das Minimum muß daher große Schärfe haben. Es gelang jetzt das Primärfeld bis auf den $3 \cdot 10^{-6}$ Teil zu kompensieren. Mit der so verbesserten Anordnung war für 500 H ein sekundäres Feld von $4 \cdot 10^{-3} \gamma$ am Galvanometer ablesbar, ein Feld von $1 \cdot 10^{-3} \gamma$ im Telefon gerade noch hörbar.

Der Einfluß des magnetischen Feldes nahe

am Draht wurde durch besondere Versuche in einer Gegend festgestellt, die in den ersten 20 m unter der Oberfläche recht gute Leitfähigkeit hatte. Eine Kreisschleife von 20 m Durchmesser wurde ausgelegt. Die Induktionswirkung hatte die Phase 90° ; dieser Anteil von $\mathfrak{S}'$ war entgegengesetzt gerichtet dem Teil von $\mathfrak{S}'$, der sich aus Formel A für die größeren Abstände ergibt mit -90° . — Der hier induzierte Anteil entspricht ungefähr dem Feld eines in die Erde gelegten Drahtes (Kreis) von etwas größerem Radius als die vom primären Strom durchflossene Schleife. Da in der betr. Gegend die besser leitende Schicht nur 20 m mächtig war, so wuchs mit zunehmendem Radius der primären Kreisschleife der entsprechende Radius des gedachten äquivalenten induzierten Drahtstromkreises; der Querschnitt dieses gedachten Drahtes blieb dabei konstant, während seine Länge zunahm. Daher wuchs dessen Widerstand; dieser Teil der induzierten Stromstärke mit $+90^\circ$ nahm ab. Wenn der Radius der gedachten Drahtschleife zunahm, nahm deshalb sein magnetisches Feld in der Mitte, das auf die Hörschleife wirkt, ab. Aus diesem und aus dem vorher angegebenen Grunde sinkt also das umgekehrte Magnetfeld rasch. Daher wird für größere R das normale nach Formel (14') berechnete Raumfeld fast allein übrig bleiben.

Obige Beobachtungen lassen also darauf schließen, daß in Tiefen h zwischen 0 und etwa $1,5 R$, welche von den hier durchgeführten Integrationen nur genähert erfaßt werden, der induzierte Strom und damit dessen magnetische Feldstärke in nächster Nähe des Drahtes umgekehrte Richtung haben wie die Gesamtfeldstärke bei Vernachlässigung obiger Wirkung. Daher ist die Gesamtfeldstärke bei Berücksichtigung der Drahtnähe Wirkung kleiner, und das Gesamtergebn ist stärker von der Induktion in Tiefen $h > 1,5 R$ beeinflusst als die Formel (18) ergibt. — Ziele der weiteren Untersuchung sind genauer experimentell die Induktionswirkung jenes nicht integrierbaren Feldteiles nahe am Draht zu ermitteln und die zwei experimentellen Schwierigkeiten, die dem Vordringen in größere Tiefe entgegenstehen, zu überwinden: es sollen die Obertöne der Wechselstromgeneratoren möglichst beseitigt werden und die Verstärkung auch für niedere Frequenzen möglichst groß gemacht werden. Je größer die Schleife und je besser das Leitvermögen der Erde, umso mehr machen sich Obertöne im Minimum störend geltend, wie Versuche zeigten. Bei diesen Versuchen konnte außer dem Boschaggregat für 400—600 H ein Wechselstromgenerator benutzt werden, der die Frequenzen 300 H, 75 H, 25 H gab und der teilweise von einer gütigen Bewilligung des Elizabeth Thompson Science-Fund von der Harvard-Universi-

tät in Boston, dem ich besten Dank ausspreche, beschafft wurde. Der Einfluß der Obertöne auf das Minimum mit wachsendem Schleifendurchmesser und bei größerer Leitfähigkeit erklärt sich dadurch, daß zwar bei gleichbleibender Phase mit der benutzten Versuchsanordnung die Kompensation frequenzunabhängig war, daß aber zunehmender Radius und damit wachsende Wirkungstiefe eine von der Frequenz abhängige Phasenverschiebung (vgl. § 7) hervorrufen, die nicht gleichzeitig für verschiedene Frequenzen kompensiert werden kann. Um zu größeren Tiefen zu kommen, muß auf einen reinen Grundton abgestimmt werden.

Bei der Kompensation kann stören, daß in den obersten Schichten die Leitfähigkeit des Erdbodens vertikal und auch horizontal bisweilen rasch wechselt. Je größer der Radius, umso weniger schadet dieser Fehler, und zwar aus zwei Gründen:

Die Schicht mit großer Leitfähigkeit reicht vielerorts nicht tiefer als etwa 50 m. Man sucht im Benehmen mit dem Geologen solche Gegenden aus. Für eine einfache Schleife mit $R = 1000$ m ist der Beitrag aus den Schichten von der Oberfläche bis zur Tiefe von 50 m im ganzen (vgl. § 3) etwa 7 Proz. und auch von den Schichten bis zu 200 m erst 25 Proz. Die restierende Gesamtwirkung aus den Tiefen über 300 m ist etwa 60 Proz., also etwa neunmal größer als die Induktionskomponente von 0 bis 50 m. Kompensiert man mit zwei Schleifen z. B. mit $R_0 = 1000$ und $R_1 = 800$ m, so ist dann die Wirkung von der Oberfläche bis zu 200 m verschwindend klein.

Die Ausmessung der beiden Flächen von R_0 und R_1 , aus denen dann die Wurzel (die fiktiven Radien) berechnet werden, muß genau sein bis auf denjenigen Bruchteil von $\mathfrak{S}'$, der bei der Messung noch gefunden werden soll. Man sieht das an einem Beispiel: Es soll z. B. die Leitfähigkeit der Erdschichten von 4 km Tiefe ab auf 20 Proz. genau berechnet werden. Man lege eine Schleife von 2 km Radius. Es sei K von 4 km ab, wo also die Formeln auf 10 Proz. gelten, um 20 Proz. ($K = 1,2 \cdot 10^5$) größer als oben ($1,0 \cdot 10^5$), so ergibt das an Stelle des berechneten Wertes $\mathfrak{S}' = 0,8248$ einen solchen von $\mathfrak{S}' = 0,799 \gamma$ für $I = 5$ Amp. Die Differenz ist also $2,5 \cdot 10^{-2} \gamma$ oder 3 Proz. Zur Zeit ist mit den hier angewandten Hilfsmitteln noch beobachtbar eine Differenz von $4 \cdot 10^{-3} \gamma$ für 500 H.

Bei einer Zweischleifenanordnung mit $R_0 = 2$ km und $R_1 = 1,6$ km ist für den gleichen Unterschied in K , wie eine einfache Rechnung ergibt, die Differenz 7 Proz. des Wertes von $0,16 \gamma = 1 \cdot 10^{-2} \gamma$. — Ungeeignet sind Gegenden mit Schwimmsanden usw., die gut leiten, oder mit

anisotrop leitenden Gneissen nahe der Oberfläche. Dagegen sind Gegenden von relativ ruhiger Tektonik mit Tiefengesteinen als oberen Untergrund günstig, um in große Tiefen über 20 km vorzudringen, weil diese Gesteine wenig Wasser aufnehmen, schlecht und dabei isotrop leiten. Unebenheit der Oberfläche stört nicht, wie die einfache Überschlagsrechnung ergibt. — Es sollen jetzt zunächst theoretisch Skinabschirmungseffekt und Phasenverschiebung nach den von A. Sommerfeld¹⁾ für einen punktförmigen Dipol gegebenen Grundlagen genauer berechnet und experimentell eine von Oberschwingungen freie, niedrige Frequenz durch geeignete Vorrichtungen ausgiebt werden.

Eine geologisch und geophysikalisch interessante Anwendung der Methode ist die zur Überwachung der vulkanischen Tätigkeit. Bei der zunehmenden Erwärmung durch aufsteigende Dämpfe, die häufig in der Tiefe einer Eruption vorausgehen dürfte, könnte die Ionenleitfähigkeit des erstarrten Gesteines und die des Magmas zunehmen. In normalen Zeiten dürfte in Gegenden jungvulkanischer Tätigkeit vielleicht schon in 20 km Tiefe die Leitfähigkeit größer sein als anderwärts. In Deutschland lassen sich Versuche in der Eifel, im Ries und wohl auch im Kaiserstuhl ausführen.

1) Vgl. l. c. S. 494, Anm. 2.

Mathem.-physik. Inst. d. Univ. Freiburg i. B.
Juli 1929.

(Eingegangen 15. März 1930.)

Über die mehrfache Assoziation in flüssigen Dielektrika.

Von M. Wolfke.

Vor einiger Zeit habe ich die Erscheinungen der einfachen Assoziation von Dipolmolekülen in flüssigen Dielektrika theoretisch berechnet und gute Übereinstimmung mit den bekannten experimentellen Werten erhalten¹⁾. Als Ergänzung zu dieser Arbeit werde ich hier die mehrfache Assoziation statistisch behandeln.

Mehrfache Assoziation habe ich damals diejenige genannt, bei der zwei Dipolmoleküle derart assoziieren, daß ihr resultierendes Dipolmoment größer wird und erst ein drittes hinzukommendes Dipolmolekül das ganze System in elektrischer

Hinsicht neutralisiert. Dies trifft nach Debye²⁾ bei diesen Dipolsubstanzen zu, bei welchen im binären Gemisch mit einer dipollosen Substanz ihre Molekularpolarisation mit der Konzentration durch ein Maximum geht.

Im Anschluß an die oben zitierte Abhandlung betrachten wir ein Mol eines binären Gemisches, bestehend aus n -Molekülen der betreffenden Dipolsubstanz und $N-n$ -Molekülen einer dipollosen Substanz, wo N die Avogadrozahl bedeutet. Von den n -Molekülen der Dipolsubstanz sollen im thermodynamischen Gleichgewicht n_1 Moleküle unassoziiert bleiben, n_2 zu zweien, und n_3 zu dreien assoziiert werden, so daß

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \quad (1)$$

ist. Die Aufgabe besteht darin, die Größen n_1 und n_3 als Funktionen der Konzentration n/N und der Temperatur T auszudrücken um daraus die Molekularpolarisation P'' der Dipolkomponente zu berechnen.

Unter der Voraussetzung, daß das resultierende Dipolmoment eines assoziierten Paares von Dipolmolekülen doppelt so groß ist als dasjenige eines einzelnen Dipolmoleküls, d. h. gleich 2μ ist, erhält man für die Molekularpolarisation folgenden Ausdruck:

$$P'' = \frac{4\pi N \mu^2}{9kTn} \cdot (n_1 + 2n_2). \quad (2)$$

Wir werden auch in dieser Abhandlung den in der Statistik bekannten „Einsteinischen Satz“ anwenden. Zu diesem Zweck betrachten wir vor allem den so genannten „Normalzustand“, d. h. in diesem Falle diejenige räumliche Verteilung der Moleküle im Gemisch, die sich bei Abwesenheit jeglicher assoziierender Kräfte ergeben würde. Wir bezeichnen für diesen Normalzustand die entsprechenden Größen mit dem Index 0. Danach bedeuten: n_1^0 die räumlich freien, n_2^0 die zu zweien, und n_3^0 die zu dreien räumlich gekoppelten Moleküle²⁾. Die Gesamtzahl der Dipolmoleküle bleibt dabei unverändert, so daß

$$n = n_1^0 + n_2^0 + n_3^0 \quad (3)$$

wird.

Wir vergrößern nun die Konzentration der Dipolmoleküle, indem wir dn Dipollose durch Dipolmoleküle ersetzen. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich eines der neu hinzugefügten Dipolmoleküle in unmittelbarer Nähe eines der n_1^0 räumlich freien befinden wird, d. h. mit ihm zu einem Paar räumlich gekoppelt wird, bezeichnen wir mit w_2^0 und setzen entsprechend dem An-

1) P. Debye, Marx, Hdb. d. Radiologie. Bd VI, S. 633, 1925.

2) Vgl. M. Wolfke, l. c. S. 714.

1) M. Wolfke, Physik. Zeitschr. 29, 713, 1928.

satz (5) der oben zitierten ersten Abhandlung:

$$w_2^0 = v_2 \cdot \frac{n_1^0}{N}. \quad (4)$$

In analoger Weise setzen wir für die Wahrscheinlichkeit w_3^0 , daß zwischen einem der dn -Moleküle und einem der n_2^0 zu zweien gekoppelten, eine räumliche Koppelung zu dreien stattfindet:

$$w_3^0 = v_3 \cdot \frac{n_2^0}{N}. \quad (5)$$

In den Ausdrücken (4) und (5) bedeuten v_2 und v_3 spezifische von der betrachteten Mischung abhängige Konstanten. Danach wird die Anzahl der in der Mischung neu entstandenen zu zweien räumlich gekoppelten Dipolmoleküle gleich $2w_2^0 \cdot dn$ und der zu dreien gleich $3w_3^0 \cdot dn$ sein. Gleichzeitig scheiden aus der Zahl n_2^0 der zu zweien räumlich gekoppelten Dipolmoleküle auf jedes neuentstandene System von dreien je zwei Dipolmoleküle aus, d. h. $\frac{2}{3}w_3^0 \cdot dn$; so daß die entsprechenden Zuwächse dn_2^0 und dn_3^0 sein werden:

$$\left. \begin{aligned} dn_2^0 &= \frac{2v_2}{N} \cdot n_1^0 \cdot dn - \frac{2v_3}{3N} \cdot n_2^0 \cdot dn; \\ dn_3^0 &= \frac{3v_3}{N} \cdot n_2^0 \cdot dn. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Indem wir $v_2 = v$ und $v_3 = a \cdot v$ setzen und in der ersten Gleichung (6) n_1^0 mittels der Gleichung (3) eliminieren, erhalten wir folgendes System von Differentialgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} n_2^{0'} &= \frac{2v}{N} \cdot (n - n_2^0 - n_3^0) - \frac{2}{3} n_3^{0'} \\ n_3^{0'} &= \frac{3av}{N} \cdot n_2^0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Wir differenzieren die erste Gleichung (7) nach n , eliminieren aus ihr $n_3^{0'}$ mittels der zweiten Gleichung und erhalten:

$$n_2^{0''} + \frac{2(1+a)v}{N} \cdot n_2^{0'} + \frac{6av^2}{N^2} \cdot n_2^0 = \frac{2v}{N}. \quad (8)$$

Dies ist eine Differentialgleichung zweiten Grades von bekanntem Typus der Differentialgleichungen für gedämpfte Schwingungen; sie besitzt zwei Lösungen, je nachdem, ob die Wurzeln der charakteristischen Gleichung:

$$\lambda^2 + \frac{2(1+a)v}{N} \cdot \lambda + \frac{6av^2}{N^2} = 0$$

reell oder imaginär sind.

Für die erste Lösung bei reellen Wurzeln ergibt sich folgende Bedingung:

$$a \leq 2 - \sqrt{3}; \quad \text{oder} \quad a \geq 2 + \sqrt{3}.$$

Diese Lösung lautet:

$$n_2^0 = \frac{N}{3av} \cdot [1 + A \cdot e^{-(a+b)n} + B \cdot e^{-(a-b)n}]. \quad (9)$$

wo:

$$a = \frac{v(1+a)}{N}; \quad b = \frac{v}{N} \sqrt{(1+a)^2 - 6a} \quad (10)$$

sind. Durch Einsetzen des Ausdruckes (9) in die zweite Differentialgleichung (7) und nochmaliges Integrieren erhalten wir:

$$n_3^0 = n - \frac{A}{a+b} \cdot e^{-(a+b)n} - \frac{B}{a-b} \cdot e^{-(a-b)n} + C. \quad (11)$$

Die Integrationskonstanten der beiden Gleichungen (9) und (11) ergeben sich aus der ersten Gleichung (7) mit der Bedingung, daß bei $n = 0$ auch $n_2^0 = 0$ und $n_3^0 = 0$ sind. Nach einfacher Rechnung erhalten wir:

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{N(1+a)}{6av} \cdot \frac{a^2 - b^2}{b} - \frac{a+b}{2b}; \\ B &= -(A+1); \\ C &= \frac{A}{a+b} - \frac{A+1}{a-b}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Für die zweite Lösung bei imaginären Wurzeln lautet die Bedingung:

$$2 + \sqrt{3} > a > 2 - \sqrt{3}.$$

In diesem Falle können wir die Lösung in folgender Form schreiben:

$$n_2^0 = \frac{N}{3av} [1 + e^{-a \cdot n} \cdot (A_1 \cdot \cos b_1 n + B_1 \sin b_1 n)] \quad (13)$$

wo:

$$a_1 = a = \frac{v(1+a)}{N}; \quad b_1 = \frac{v}{N} \sqrt{6a - (1+a)^2}.$$

Nach Einsetzen des Ausdruckes (13) in die zweite Gleichung (7) ergibt die Integration folgenden Ausdruck:

$$n_3^0 = n - \frac{N^2}{6av^2} \cdot e^{-a \cdot n} \cdot [(A_1 a + B_1 b_1) \cos b_1 n + (B_1 a - A_1 b_1) \sin b_1 n] + C_1. \quad (14)$$

Unter gleichen Bedingungen wie oben erhalten wir für die Integrationskonstanten folgende Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= -1; \\ B_1 &= -\frac{a}{b_1}; \\ C_1 &= -\frac{2N^2}{6\alpha\nu^2} \cdot a. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Auf diese Weise ist es möglich, je nach dem angenommenen Wert der Konstante α , aus der ersten oder zweiten Lösung die Größen n_2^0 und n_3^0 und damit auch nach Gleichung (3) die Größe n_1^0 als Funktion von n/N zu berechnen.

Wir führen nun die zwischen den Dipolmolekülen wirkenden assoziativen Kräfte ein. Bezeichnen wir mit E_1 die Arbeit, welche notwendig ist, um ein Paar von assoziierten Dipolmolekülen voneinander zu trennen; diejenige Arbeit, die zum Trennen eines Dipolmoleküls von einem zu dreien assoziierten System geleistet werden muß, bezeichnen wir mit E_2 und schließlich die Arbeit, die zum Auseindertrennen aller drei zu einem System assoziierten Dipolmoleküle notwendig ist, nennen wir E_3 . Diese Größen stellen gleichzeitig die entsprechenden potentiellen Energien der verschiedenen räumlich gekoppelten unassozierten Systeme dar.

Wir wollen jetzt im Sinne des Einsteinschen Satzes die Werte für n_1 und n_2 berechnen.

Im Normalzustand befinden sich n_1^0 räumlich freie Dipolmoleküle, die auch nach Einführung der assoziativen Kräfte frei bleiben. Von den n_2^0 zu zweien räumlich gekoppelten Dipolmolekülen werden

$$n_2^0 \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad (16)$$

unassoziert bleiben und der Rest

$$n_2^0 \left(1 - e^{-\frac{E_1}{kT}} \right) \quad (17)$$

$$P'' = \frac{4\pi N\mu^2}{9kTn} \cdot \left[n_1^0 + n_2^0 \left(2 - e^{-\frac{E_1}{kT}} \right) + n_3^0 \left(5 e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_3}{kT}} \right) \right]. \quad (24)$$

Es ist leicht möglich, solche plausible Werte für die Konstanten zu wählen, daß die Funktion P'' mit den experimentellen Resultaten gut übereinstimmt. Als Beispiel ist in der Figur die Molekularpolarisation P'' der Dipolkomponente als Funktion der Konzentration n/N durch die beiden Kurven dargestellt. Dabei wurde die erste Lösung der Differentialgleichung (7) benutzt und die Konstanten: $\alpha = 0,2$ und $\nu = 3,5$ gesetzt. Für die entsprechenden potentiellen Energien wurden bei der oberen Kurve die

zu Paaren assoziieren. Bei den n_3^0 zu dreien räumlich gekoppelten Dipolmolekülen werden einige Systeme vollständig unassoziert bleiben; die Zahl der zu ihnen gehörigen Dipolmoleküle wird gleich:

$$n_3^0 \cdot e^{-\frac{E_3}{kT}} \quad (18)$$

sein. Außerdem werden einige der Systeme zum Teil nur assoziiert sein; die Zahl aller zu ihnen gehörenden Moleküle wird gleich:

$$n_3^0 \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}} \quad (19)$$

sein. Von diesen Molekülen bleibt ein Drittel einzeln unassoziert, zwei Drittel dagegen sind zu Paaren assoziiert, so daß also:

$$\frac{1}{3} n_3^0 \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad (20)$$

unassozierte und

$$\frac{2}{3} n_3^0 \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad (21)$$

zu zweien assoziierte Dipolmoleküle vorhanden sein werden.

Wir addieren jetzt aus den oben aufgezählten Möglichkeiten alle nichtassozierten Dipolmoleküle; das sind außer den n_1^0 noch diejenigen durch die Ausdrücke (16), (18) und (20) gegebenen; so daß wir erhalten:

$$n_1 = n_1^0 + n_2^0 \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} + n_3^0 \left(\frac{1}{3} \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_3}{kT}} \right). \quad (22)$$

Die zu zweien assoziierten Dipolmoleküle setzen sich aus denen (17) und (21) zusammen:

$$n_2 = n_2^0 \left(1 - e^{-\frac{E_1}{kT}} \right) + \frac{2}{3} n_3^0 \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}}. \quad (23)$$

Nach Gleichung (2) erhalten wir endlich die gesuchte Molekularpolarisation P'' der Dipolkomponente in folgender Form:

Werte:

$$E_1 = 10^{-13}; \quad E_2 = \frac{7}{8} \cdot 10^{-13}; \quad E_3 = \frac{15}{8} \cdot 10^{-13}$$

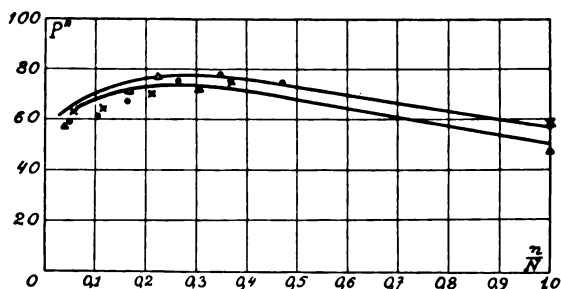
und bei der unteren:

$$E_1 = \frac{5}{8} \cdot 10^{-13}; \quad E_2 = \frac{10}{8} \cdot 10^{-13}; \quad E_3 = \frac{15}{8} \cdot 10^{-13}$$

erg/Mol angenommen. Die eingetragenen Punkte sind den Messungen von L. Lange¹⁾ entnommen,

1) L. Lange, Zeitschr. f. Phys. 33, 169, 1925.

und zwar für *n*-Butylalkohol (o), Isobutylalkohol (x) und Propylalkohol (Δ). Wie man aus der Figur ersieht, ist die Übereinstimmung der



theoretischen Werte mit den Meßresultaten befriedigend.

Es ist denkbar, daß die Assoziationerscheinungen in flüssigen Dielektrika noch kompliziertere Formen annehmen, indem z. B. sich mehrere Dipolmoleküle kettenartig aneinander reihen und dabei das resultierende Dipolmoment ständig wächst, bis bei einer kritischen Zahl der so assoziierten Kette dieselbe sich zu einem in elektrischer Hinsicht neutralem Ring schließt. Auch diese Erscheinungen ließen sich ohne weiteres in gleicher Weise quantitativ interpretieren. Wir sehen jedoch davon ab, da bis jetzt die experimentellen Tatsachen zu solchen Annahmen keine Veranlassung geben.

Zusammenfassung.

Die vom Verfasser früher aufgestellte Theorie der einfachen Assoziation der Dipolmoleküle in flüssigen Dielektrika wurde auf mehrfache Assoziation erweitert und ergab gute Übereinstimmung mit bekannten Meßresultaten.

Warschau (Polen), Physikalisches Institut d. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 31. März 1930.)

Über die Spektren der Szintillationen an $ZnSCu$.

Von Walther Kutzner.

Im Jahre 1927 veröffentlichte ich eine kurze Mitteilung (Zeitschr. f. Phys. **45**, 1927) über Spektren, hervorgerufen an ZnS -Phosphoren unter Anregung derselben mit α -Strahlen. Wie schon damals erwähnt, ist den Untersuchungen jedoch, obwohl sie bereits charakteristische Unterschiede in der Lage der Banden bei verschiedenen Metallzusätzen gegenüber der Erregung mit Licht zeigten, keine besondere Bedeutung bei-

zumessen, da die Beobachtungen an käuflichen Präparaten unbekannter Zusammensetzung und Herstellungsart gemacht waren. Die Versuche sind inzwischen systematisch fortgesetzt worden. Wenn auch jetzt noch kein abschließendes Ergebnis vorliegt, so dürfte aber das bisherige Resultat der Untersuchungen bemerkenswert genug sein, um eine vorläufige Veröffentlichung zu rechtfertigen.

Die nunmehr zur Untersuchung gelangten Präparate wurden nach dem Verfahren von R. Tomaschek (Ann. d. Phys. **65**, 1921) unter Berücksichtigung möglichst großer Reinheit der chemischen Grundmaterialien hergestellt. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die konstante Zusammensetzung der Präparate gelegt. Es wurde also bei der Präparation keine Rücksicht genommen auf das Gesamtleuchtvermögen und die Nachleuchtdauer. Als wirksamer Metallzusatz wurde Cu gewählt. Untersucht wurde zunächst der Einfluß des zur Präparation notwendigen Schmelzzusatzes auf das Szintillationsspektrum. Bei Erregung mit Licht ist ein Einfluß des Schmelzzusatzes bei bisher untersuchten $ZnSCu$ -Phosphoren in der hier beobachteten Art nicht festgestellt worden. Die Zusammensetzung der Präparate war $1\text{ g } ZnS + 0,0001\text{ g } Cu + 0,1\text{ g } H$ (H Schmelzzusatz); Glühdauer 10 Min. bei einer Glühtemperatur von 935°C . Als Schmelzzusätze wurden benutzt:

- $LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl$.
- $MgCl_2, CaCl_2, SrCl_2, BaCl_2$.
- MgF_2, CaF_2, BaF_2 .
- KF, KCl, KBr, KJ .
- $CaF_2, CaCl_2, CaBr_2, CaJ_2$.

Im Szintillationsspektrum zeigt sich dabei ein sehr deutlicher Einfluß des Schmelzzusatzes. Je nach dem angewandten Schmelzzusatz sehen die Spektren bez. der Lage der auftretenden Banden und deren Intensitätsverhältnisse ganz verschieden aus. Es scheinen sogar gewisse Gesetzmäßigkeiten zu bestehen. Um diese jedoch jetzt schon exakt anzugeben, dazu reichen die Beobachtungen nicht aus. Die Spektren wurden nämlich photographisch aufgenommen; hierbei gehen aber bekanntermaßen mehrere Fehlerquellen ein. Erstens ist die photographische Platte (Hauff Analo-Flavin) nicht überall gleich empfindlich; ferner aber waren auch, um einigermaßen auszuphotometrierbare Spektren zu erhalten, bei den verschiedenen gut ansprechenden Präparaten sehr verschiedene, und zwar sehr lange Belichtungszeiten (4 Tage bis 6 Wochen) erforderlich, so daß es praktisch unmöglich war, Intensitätsmarken mit aufzunehmen. Im großen und ganzen wird durch die Aufnahmen aber das qualitative Bild richtig wiedergegeben sein.

Tabelle¹⁾.

Gruppe	Schmelzzusatz	Maximum der langwelligen/kurzwelligen Bande		Intensitätsverhältnis kurzwellige/langwellige Bande
		$\mu\mu$	$\mu\mu$	
a	<i>LiCl</i>	545 (st.)	464 (schw.)	0,44
	<i>NaCl</i>	545 (st.)	457 (schw.)	0,56
	<i>KCl</i>	545 (gl.)	452 (gl.)	1,14
	<i>RbCl</i>	545 (schw.)	448 (st.)	1,77
	<i>CsCl</i>	545 (schw.)	445 (st.) ?	0,86 ?
b	<i>MgCl₂</i>	545 (st.)	465 (schw.)	0,56
	<i>CaCl₂</i>	545 (st.)	453 (schw.)	1,11
	<i>SrCl₂</i>	545 (schw.)	451 (st.)	1,42
	<i>BaCl₂</i>	545 (schw.)	449 (st.)	1,90
d	<i>KF</i>	etwa 590 (st.)	? (schw.)	
	<i>KCl</i>	545	452	
	<i>KBr</i>	545	450	
	<i>KJ</i>	? (schw.)	442 (s. st.)	
e	<i>CaF₂</i>	?	456	
	<i>CaCl₂</i>	545	453	
	<i>CaBr₂</i>	545	451	
	<i>CaJ₂</i>	545 (schw.)	440 (s. st.)	
c	<i>MgF₂</i>	?	459	
	<i>CaF₂</i>	?	456	
	<i>BaF₂</i>	540	445	

1) st. (stark) in der Tabelle soll angeben, daß diese Bande stärker an Intensität ist als die mit schw. (schwach) bezeichnete. gl. bedeutet gleiche Intensität.

Die Szintillationsspektren des *ZnSCu* bestehen wahrscheinlich im allgemeinen aus zwei Banden, einer langwelligen (Maximum bei $545\mu\mu$ oder größer) und einer kurzwelligen (Maximum bei etwa $455\mu\mu$), deren kurz- bzw. langwellige Enden mehr oder weniger übereinander greifen.

In der obenstehenden Tabelle sind die Lagen der Maxima der Banden zusammengestellt. Für die beiden ersten Gruppen ist auch das Intensitätsverhältnis angegeben.

Zu dieser Tabelle möchte ich folgendes bemerken:

Was zunächst den Unterschied in den Lagen der Maxima betrifft, so dürfte bei den kurzwelligen Banden trotz der geringen Differenzen derselbe doch wohl reell sein. Die Dispersion des Spektrographen beträgt in dem fraglichen Gebiet bei etwa $455\mu\mu$ ungefähr $2\mu\mu$ pro mm, so daß also Meßfehler bei der Auswertung der Spektrogramme kaum in Frage kommen dürften.

Ferner zu der Lage der langwelligen Banden: Die auffallende Konstanz der Bandenlage hat wahrscheinlich in der Selektivität der Platte ihren Grund. Dafür spricht die Tatsache, daß der Anstieg vom langwelligen Ende her bei den einzelnen Spektren verschieden steil erfolgt. Die Angabe bei *KF* gründet sich auf eine Aufnahme dieses Spektrums mittels einer rotempfind-

lichen Platte. Diese zeigt einwandfrei, daß ein Maximum größer als $587,5\mu\mu$ vorhanden ist.

Bei den Intensitätsverhältnissen sind nur die beiden ersten Gruppen angegeben. Sie sind aus den Photometerkurven der ausphotometrierten Spektrenaufnahmen gefunden und nur angegeben, um ein ungefähres Bild von dem Aussehen der Spektren zu geben. Die wirklichen Werte können aber zur Zeit wegen der Selektivität der Platte und der damit verbundenen Unsicherheit sowohl in der Lage der langwelligen Banden wie auch ihrer Intensität noch nicht angegeben werden. Daher ist auch bei den Gruppen c—e eine Angabe gänzlich unterlassen. Nur soviel möchte ich hinzufügen, daß bei den Präparaten *ZnSCu + KJ* und *ZnSCu + CaJ* die kurzwellige Bande die langwellige an Intensität bedeutend mehr übertrifft als bei den unter a und b aufgeführten Präparaten (ungefähr 6:1 bzw. 8:1). Das Herausfallen des Wertes bei *CsCl* hat vielleicht seinen Grund in der chemischen Beschaffenheit des zur Präparation verwendeten Salzes.

Zusammenfassend könnte man in bezug auf die Gesetzmäßigkeiten nach den bisherigen Beobachtungen sagen:

Verwendet man als Schmelzzusatz bei sonstiger konstanter Zusammensetzung der Phos-

phore und konstanten Herstellungsbedingungen bez. Glühtemperatur und Glühdauer die Chloride der I. (Alkalien) und der II. (Erdalkalien) senkrechten Reihe des periodischen Systems, so sind die Szintillationsspektren einander sehr ähnlich bez. der Lage der Banden. Jedoch sind die Intensitätsverhältnisse im Spektrum verschieden. Das Maximum der Intensität verschiebt sich vom langwelligen Teil zum kurzwelligen wenn man von geringerem Atomgewicht zu größerem Atomgewicht des Metalls übergeht.

Dasselbe dürfte für die Fluoride der Erdalkalien gelten.

Ändert man im Schmelzzusatz bei gleichbleibendem Metall das Halogen (F , Cl , Br , J), so bekommt man ganz andere Spektren je nach dem Halogen, sowohl bez. der Lage der Banden wie auch des Intensitätsverhältnisses.

Die genauen Verhältnisse lassen sich aber wie gesagt quantitativ noch nicht angeben.

Da auf photographischem Wege eine einwandfreie Klärung der in Betracht kommenden Fragen nicht oder nur durch sehr langwierige Versuche möglich ist, sollen die Untersuchungen mit einer lichtelektrischen Beobachtungsmethode fortgesetzt werden.

Institut für Physik der Landw. Hochschule zu Berlin.

(Eingegangen 27. März 1930.)

Über den Strömungswiderstand verschiedener Apparaturteile bei der Herstellung des Hochvakuums¹⁾.

Von Wilhelm Klose.

Die Strömung verdünnter Gase durch Kapillaren ist verschiedentlich untersucht worden, so von Eger²⁾, Knudsen³⁾ und Gaede⁴⁾, der Einfluß der Form des Rohrweges dagegen (abgesehen von einigen Versuchen Egers⁵⁾) mit einem gebogenen Rohr) bisher nicht. Gerade die Kennt-

nis dieses Einflusses ist für den Praktiker von großer Bedeutung. Soll beim Aufbau einer Hochvakuumapparatur die Leistung der Pumpe voll ausgenutzt werden, so müssen Röhren, Hähne usw. zweckmäßig dimensioniert sein. Um dies ausführen zu können, muß zunächst bekannt sein, wie die verschiedenen Apparaturteile die Pumpwirkung beeinflussen. Insbesondere gilt dies für Hochvakuumuntersuchungen mit strömendem Gase, wie man sie neuerdings gerne anwendet. Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, den Einfluß der gebräuchlichsten Rohrformen und Apparaturteile zu messen.

Fig. 1 gibt einen Überblick über die benutzte Versuchsanordnung. Ein geeignetes Druckreduzierventil einerseits und ein leistungsfähiges Pumpenaggregat andererseits ermöglichten die Herstellung einer stationären Strömung. Als Hochvakuumpumpe diente eine dreistufige Quarzpumpe von Hanff und Buest. Als Versuchsgas diente Luft. Sie wurde vor dem Eintritt in die Apparatur durch Kühlung mit flüssiger Luft getrocknet.

Die Druckmessungen erfolgten mit drei Kompressionsmanometern nach McLeod von je etwa 300 cm³ Volumen. Da in die Auswertung der Messungen die treibende Druckdifferenz eingeht, mußten an die Genauigkeit der Druckmessungen sehr hohe Anforderungen gestellt werden. Deshalb konnte nach der Seite der niedrigen Drucke hin nicht unter einen mittleren Druck von 10 Zehntausendstel mm Hg herabgegangen werden. Nach der oberen Seite lag die Grenze bei etwa 200 Zehntausendstel mm Hg.

Auf eine Prüfung auf Quecksilberdampf, wie sie z. B. Hogg¹⁾ vorgenommen hat, wurde verzichtet, da es sich hier nicht um absolute, sondern um vergleichende Messungen handelte.

Nach Ausbildung einer stationären Strömung ergab der erste McLeod den Druck p_1 in dem Ballon *BI*. Der zweite McLeod ergab den Druck p_1 am Anfang, der dritte McLeod den Druck p_2 am Ende des Strömungsrohres *S*. Die Differenz $p_1 - p_2$ war also die treibende Druckdifferenz. Die halbe Summe $(p_1 + p_2)/2$ wurde gleich dem mittleren Druck p im Strömungsrohr gesetzt.

Zur Bestimmung der durchströmenden Gasmenge wurde gleich nach der Messung der Drucke der Verschluß *VII* geschlossen. Dies verhinderte den weiteren Abfluß des Gases zur Pumpe, ohne daß dadurch die Geschwindigkeit des Einstromens des Gases durch das Druckreduzierventil in den Ballon *BI* beeinflußt wäre. Diese Geschwindigkeit ist ja abhängig von der

1) Aus dem physikalischen Institut der Techn. Hochschule Danzig.

2) H. Eger, Untersuchungen über das Durchströmen von Gasen durch Kapillaren bei niedrigen Drucken. Ann. d. Phys. **27**, 819, 1908.

3) M. Knudsen, Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. Ann. d. Phys. **28**, 75, 1909.

4) W. Gaede, Die äußere Reibung der Gase. Ann. d. Phys. **41**, 289, 1913.

5) a. a. O. p. 835.

1) J. L. Hogg, Friction in Gases at Low Pressures. Phil. Mag. **19**, 376, 1910.

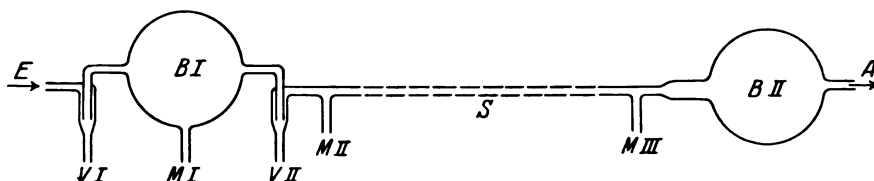


Fig. 1.

auf beiden Seiten des Ventils herrschenden Druckdifferenz, und diese wurde stets groß gehalten gegenüber dem nach Abschluß von Verschuß *VII* erfolgenden Druckanstieg in Ballon *BI*. Nach einer gewissen Zeit *t* (meist 120 Sek.) wurde auch der Verschuß *VI* geschlossen. Der Druckanstieg in *BI* vom Anfangsdruck p_a bis zum Enddruck p_e während dieser Zeit gibt in der üblichen Berechnungsweise¹⁾ die durchströmende Gasmenge

$$(p_e - p_a) \cdot (\text{Volumen } V \text{ von } BI)$$

für 120 Sek. Unberücksichtigt bleibt hierbei das sehr kleine Volumen zwischen dem Verschuß *VI* und dem Reduzierventil.

Gemessen wurde in der angegebenen Weise die pro Sekunde und pro Einheit der Druckdifferenz durch den Querschnitt strömende Gasmenge *T*. Die Gasmenge ist dabei als Produkt aus Druck und Volumen gemessen. *T* wurde beobachtet als Funktion des mittleren Druckes. Aus den Messungen folgt *T* nach der Gleichung

$$T = \frac{V \cdot (p_e - p_a)}{t \cdot (p_1 - p_2)}$$

Ergebnisse.

Mit der beschriebenen Anordnung wurden folgende Rohrformen gemessen:

1. gerades Rohr,
2. Rohr mit 4 rechtwinkligen Biegungen,
3. Rohr mit 4 T-förmigen Verblasungen,
4. Hahn mit weiter Bohrung des Kükens,
5. Hahn mit enger Bohrung des Kükens,
6. Kühlstutzen ohne Kühlung,
7. Kühlstutzen mit Kühlung.

Zu diesen Messungen und ihrer Darstellung ist allgemein folgendes zu bemerken. Unter der Länge *L* ist in jedem Falle der ganze Strömungsweg des Gases durch den betreffenden Apparaturteil zu verstehen. Die Bestimmung des Radius *R* erfolgte durch Mittelbildung über eine größere Anzahl von Messungen, die an verschiedenen Stellen des Rohres mit mechanischem Feinmeßgerät vorgenommen wurden. Der Fehler ist kleiner als $\pm 0,1$ mm. Bei dem großen Einfluß, den geringe Fehler in der Radiusbestimmung

auf die Messungen haben, überwiegt aber selbst diese kleine Unsicherheit alle anderen Fehlerquellen. Die Werte wurden in Anlehnung an Knudsen auf den Einheitsradius $R = 0,7$ cm und die Einheitslänge $L = 25$ cm umgerechnet. Dies war trotz der unten erwähnten kleinen Abweichungen von Knudsens Formel möglich. Die umgerechneten Werte werden nicht in Tabellen gegeben, sondern als Kurven. Diese zeigen die Durchflußmenge *T* als Funktion des mittleren Druckes *p* (in Zehntausendstel mm Hg). Außer den für das betreffende Rohr gefundenen Werten ist jedesmal die aus den Messungen am geraden Rohr abgeleitete Vergleichskurve eingezeichnet. Um eine Abschätzung des durch ungenaue *R*-Bestimmung bedingten Fehlers zu ermöglichen, wurden auch noch die Kurven für gerade Rohre mit $R = 0,71$ cm und $R = 0,69$ cm hinzugefügt.

1. Gerades Rohr.

Mit der beschriebenen Anordnung wurde zunächst die Strömung durch ein gerades Rohr untersucht. Seine Abmessungen waren:

Länge $L = 141$ cm,

Radius $R = 0,704$ cm.

Tabelle I gibt ein Beispiel der erhaltenen Meßreihen. Der Druck ist in Zehntausendstel mm Hg gegeben.

Tabelle I.
Gerades Rohr
 $L = 141$ cm
 $R = 0,704$ cm

<i>p</i>	11,2	11,6	14,0	38,7	38,8	68	68	209	211
<i>T</i>	173	172	182	176	178	189	192	271	261

Die Werte zeigen Abweichungen von denen, die sich nach Knudsens¹⁾ Formel berechnen. Die Unterschiede²⁾ sind freilich nicht so groß, wie Gaede³⁾ sie gefunden hat.

1) a. a. O. p. 129.

2) Die Aufklärung dieser Abweichungen ist einer genaueren, jetzt in Angriff genommenen Untersuchung vorbehalten.

3) a. a. O. p. 305.

1) Vgl. z. B. Knudsen a. a. O. p. 76.

Tabelle II.
Gebogenes Rohr.
 $L = 100$ cm
 $R = 0,695$ cm

ρ	10,0	10,6	11,1	11,6	11,8	12,0	35,5	35,5	37,5	38,5	61	67	69	197	197	201
T	243	259	259	254	253	249	235	240	261	263	246	273	257	355	369	392

2. Rohr mit 4 rechtwinkligen Biegungen.

Bei der Herstellung des gebogenen Rohres wurde darauf geachtet, daß der Querschnitt an den Biegungen möglichst unverändert blieb.

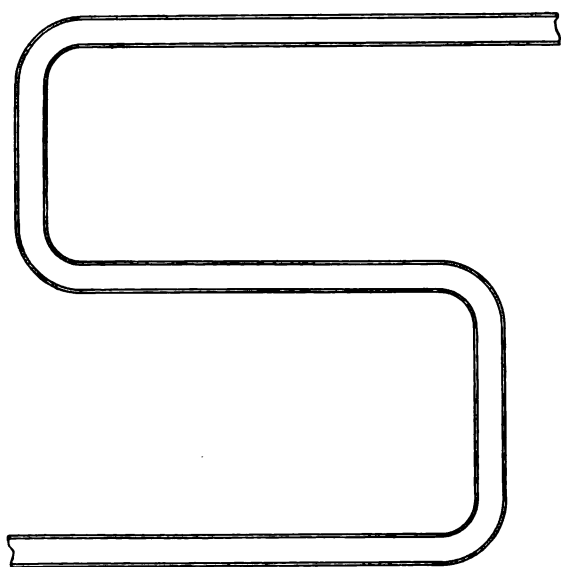
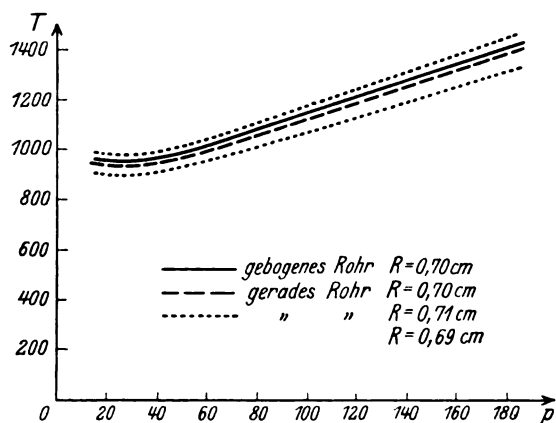


Fig. 2.

Diese Bedingung war weitgehend erfüllt. Zwischen den einzelnen Biegungen waren jedesmal



10 cm gerades Rohr. Die Messungen ergaben die in Tabelle II angegebenen Werte.

Bei der Auswertung wurde außer der oben angegebenen Zurückführung auf $L = 25$ cm und $R = 0,7$ cm von 4 Biegungen auf eine Biegung zurückgegangen durch Division der gefundenen Abweichungen durch 4. Voraussetzung für dieses Vorgehen ist, daß die Biegungen sich nicht gegenseitig beeinflussen. Da, wie die Kurve 1 zeigt, der Einfluß einer Biegung überhaupt gering ist und außerdem zwischen den Biegungen jedesmal mindestens 10 cm gerades Rohr lagen, dürfte dies zutreffen.

Kurve I zeigt, daß bei dem gebogenen Rohr unter den angegebenen Bedingungen keine Abweichung der Strömungsgesetze von denen beim geraden Rohr nachweisbar sind¹⁾.

3. Rohr mit 4 T-förmigen Verblasungen.

Das Rohr mit T-förmigen Verblasungen war so geblasen, daß die Strömung an jeder Ansatzstelle rechtwinklig abbiegen mußte. An diesen

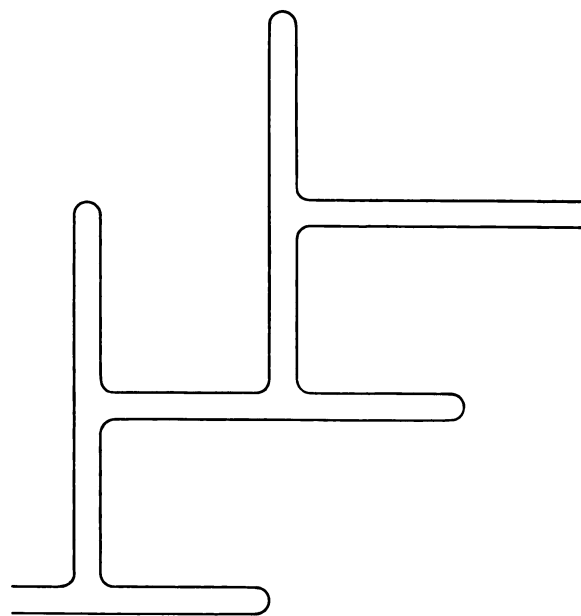


Fig. 3.

1) Vgl. auch Eger a. a. O. p. 836.

Tabelle III.

T-Stücke $L = 64,5 \text{ cm}$ $R = 0,69 \text{ cm}$

p	7,8	8,1	8,2	30,3	31,1	32,3	55	55	55	163	164	164
T	381	364	371	416	401	390	410	412	416	581	579	583

Tabelle IV.

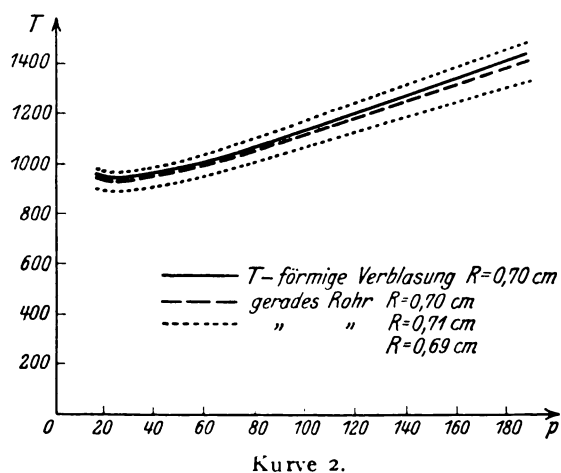
Weiter Hahn

 $L = 28 \text{ cm}$ $R = 0,685 \text{ cm}$

p	6,6	6,7	7,1	29,2	29,5	29,5	50	51	51	154	155	156
T	787	695	697	704	712	929	826	805	806	1047	1057	1033

Verblasungen war der Durchmesser des angesetzten Rohres naturgemäß etwas erweitert. Der in der Tabelle III angegebene Radius hat daher nur Gültigkeit für das nicht erhitze Rohr.

Der weiteren Auswertung liegt wieder nur eine T-förmige Verblasung zugrunde (Kurve 2).



Auch die T-förmigen Verblasungen lassen keinen Einfluß auf die Strömungsgeschwindigkeit bei diesen Versuchsbedingungen erkennen.

4. Hahn mit weiter Bohrung des Kükens.

Das Kükens dieses Hahnes war so weit gebohrt, daß gegenüber dem Rohr keine Ver-

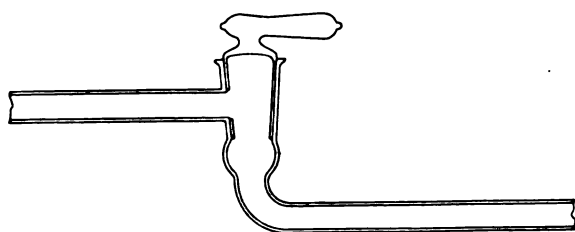
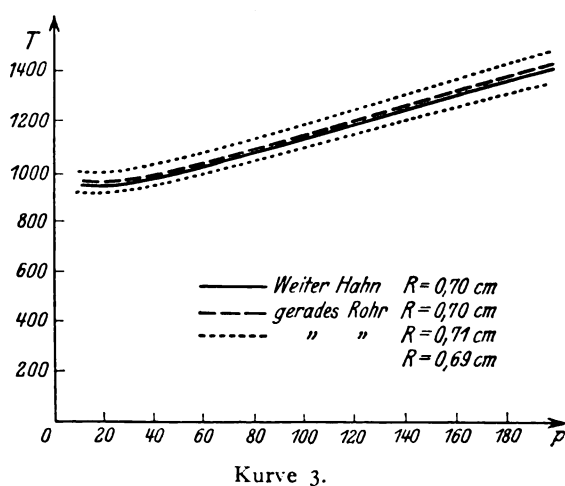


Fig. 4.

engung auftrat. Zur Dichthaltung gegen außen war der Hahn am oberen Rande leicht gefettet, jedoch so, daß ein Eindringen von Fettdämpfen sehr erschwert wurde.

Die Messungen zeigen in diesem Falle eine stärkere Streuung. Diese hatte ihre Ursache in der Kürze des Strömungsrohres. Die geringe Länge von nur 28 cm bedingte eine kleine Druckdifferenz $p_1 - p_2$ und eine solche Differenz fast gleich großer Zahlen führt naturgemäß zu großen Meßfehlern. Dieser Fehler hätte sich auch durch Anblasen längerer Rohrstücke an den Hahn nicht verringern lassen. Denn dadurch wäre die Bestimmung des Radius wieder unsicherer geworden, so daß zwar der unsystematische Streuungsfehler verkleinert, dafür aber noch ein systematischer Fehler hineingetragen wäre.

Die Umrechnung ergab auch in diesem Falle



keine erkennbaren Abweichungen von den Werten, die nach den Messungen am geraden Rohr zu erwarten gewesen wären.

Tabelle V.
Enger Hahn
 $L = 46\text{ cm}$
 $R = 0,74\text{ cm}$
Bohrung $r = 0,35\text{ cm}$

p	10,0	10,4	10,5	30,7	31,4	32,6	54	54	55	163	164	165	165	166
T	481	462	502	468	478	484	486	492	525	658	648	613	719	698

5. Hahn mit enger Bohrung des Kükens.

Das Kükens dieses Hahnes war so eng, daß der Durchmesser der Öffnung kaum halb so groß,

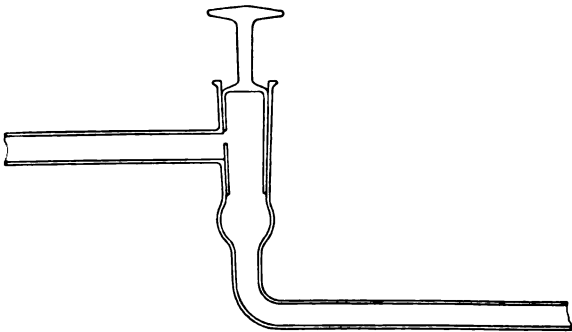
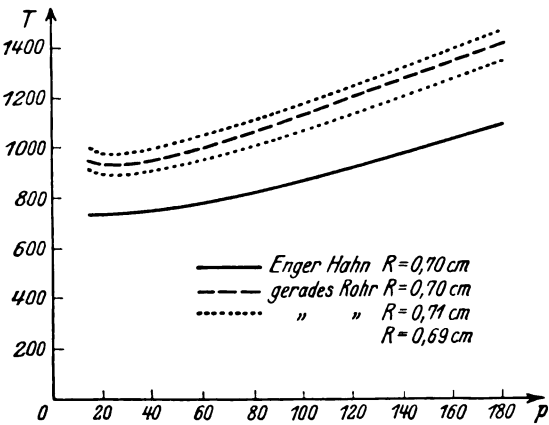


Fig. 5.

die Fläche also noch nicht ein Viertel des normalen Querschnittes war. Auch dieser Hahn war nur am oberen Rande leicht gefettet.

Die starke Streuung der Meßpunkte (Tabelle V) hat dieselbe Ursache wie bei der vorigen Versuchsreihe.

Die gemessenen Werte zeigen eine Abweichung von etwa 20 Proz. von den Werten,



Kurve 4.

die nach den Messungen am geraden Rohr zu erwarten gewesen wären. Um diesen Betrag ist die Strömung durch die kurze Verengung im Kükens herabgesetzt worden.

6. Kühlstutzen ohne Kühlung.

Bei dem untersuchten Kühlstutzen waren die durchströmten Querschnitte des inneren und des äußeren Rohres gleich groß. Die rechts auf der

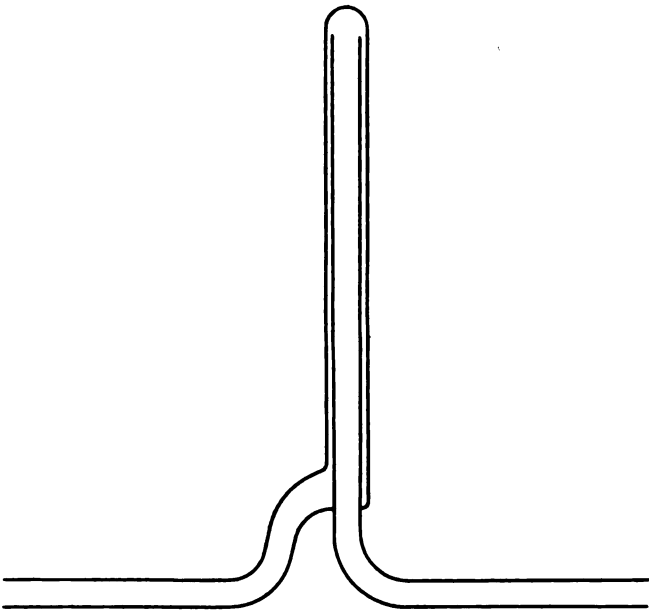


Fig. 6.

Fig. 6 sichtbaren Biegungen wurden sehr sorgfältig hergestellt, um eine Verengung des Querschnittes zu vermeiden.

In der Tabelle VI bezieht sich die Angabe $R = 0,71\text{ cm}$ gleichzeitig auf das innere Rohr und auf die zum Kreis umgerechnete Querschnittsfläche des äußeren Rohres.

Es wäre sinnlos, hier dieselbe Umrechnung auf den Einheitsradius $R = 0,7\text{ cm}$ anzuwenden, wie bei den vorhergehenden Meßreihen. Da die Strömungsgeschwindigkeit von der Größe der reibenden Fläche abhängt, gelten im äußeren Rohr mit ringförmigem Querschnitt ganz andere Gesetze als im inneren Rohr mit kreisförmigem Querschnitt. Es hätte nur eine sorgfältige Übertragung der Knudsen'schen Gedankengänge¹⁾

1) a. a. O. p. 114 ff.

Tabelle VI.
Kühlstutzen ungekühlt

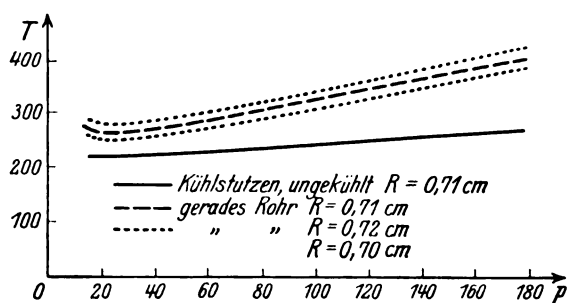
$$L = 90 \text{ cm}$$

$$R = 0,71 \text{ cm}$$

p	12,8	14,0	14,3	39	39	41	71	71	71	215	216	216	222
T	233	213	222	224	231	219	238	239	246	298	281	285	288

auf diese Verhältnisse eine Grundlage für die Rechnung bieten können. Hier wurde statt dessen einfach die Strömung durch den Kühlstutzen mit der Strömung durch ein gerades Rohr gleicher Länge und mit einem kreisförmigen Querschnitt gleichen Inhalts verglichen, ohne irgendeine Umrechnung vorzunehmen.

Die gemessene Kurve zeigt einen ganz anderen Verlauf als die berechnete. Ihr Abstand von der Kurve für das gerade Rohr wächst mit steigendem Druck von etwa 15 Proz. bei 10 Zehntausendstel auf 30 Proz. bei 200 Zehntausendstel mm Hg.



Kurve 5.

Ohne Zweifel ist dies auf den grundsätzlich anderen Charakter der Strömung im äußeren Rohr zurückzuführen. Das Knudsensche Minimum der Durchflußmenge liegt beim inneren Rohr etwa bei einem mittleren Druck von 20 Zehntausendstel mm Hg. Bei dem äußeren Rohr müssen wir es jedoch in der Gegend von 150—200 Zehntausendstel mm Hg erwarten. Die gemessene Kurve entsteht offenbar durch Überlagerung dieser beiden Erscheinungen.

7. Derselbe Kühlstutzen mit Kühlung.

Der Kühlstutzen wurde dann mit flüssiger Luft gekühlt. Jetzt zeigte sich eine starke Änderung der Meßergebnisse mit der Zeit. Wahrscheinlich ist dies einerseits auf das langsame Absinken des Spiegels der flüssigen Luft und die damit verbundene Änderung der Länge des gekühlten Weges, andererseits aber auf den Einfluß sich kondensierender Dämpfe zurückzuführen. In Tabelle VII stehen unter t die Zeiten nach Beginn der Kühlung.

Tabelle VII.
Kühlstutzen gekühlt

t	p	T
0,00	11,9	341
0,30	11,8	325
1,00	11,7	314
2,00	12,4	302
4,00	12,5	295
10,00	12,0	281

Bei dieser Veränderlichkeit der Durchflußmenge war es nicht möglich, die beabsichtigten Messungen durchzuführen. Die Druckabhängigkeit der Strömung wäre vollständig durch die zeitliche Änderung verdeckt worden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß bei großen Rohrdurchmessern Rohrbiegung, T-förmige Verbläsung und weiter Hahn denselben Strömungswiderstand wie ein gerades Rohr haben. Im Gegensatz dazu haben enger Hahn und Kühlstutzen der angegebenen Form einen um 15 Proz. bis 30 Proz. größeren Widerstand.

Allgemein kann man also sagen:

Im Bereiche eines mittleren Druckes im Strömungsrohr von 10—200 Zehntausendstel mm Hg ist die Form des Strömungsweges ohne wesentlichen Einfluß auf die Strömungsgeschwindigkeit, wenn weite Strömungsrohre verwandt werden. Jedoch setzen Querschnittsverringerungen die Strömung sofort stark herab, auch wenn die verengte Stelle nur kurz ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Ramsauer und Herrn Privatdozenten Dr. Brüche für die Anregung zu dieser Arbeit zu danken. Insbesondere danke ich Herrn Privatdozenten Dr. Wolf für sein reges Interesse und für vielfachen Rat, mit dem er den Fortgang der Arbeit unterstützte.

(Eingegangen 15. Februar 1930.)

Über den Ramaneffekt bei Wasser I.

Von E. H. L. Meyer und I. Port.

Mit Tafel VII.

Vor etwa einem Jahr erschien in dieser Zeitschrift¹⁾ eine kurze Notiz, in der über den Raman-effekt bei Wasser folgendes festgestellt wurde: beobachtet waren zwei breite verwaschene Bänder bei etwa 4690 Å und 4250 Å. Diese Bänder zeigten eine Temperaturabhängigkeit in doppelter Hinsicht: einmal wurden sie mit steigender Temperatur schmaler und schärfer begrenzt, ferner galt für das gegenseitige Intensitätsverhältnis, daß bei einer Temperatur von ca. 11° C das Band bei 4690 Å kaum zu erkennen war, während gleichzeitig das Band bei 4250 Å sehr stark kam. Bei einer Temperatur von 100° C waren die Verhältnisse gerade umgekehrt. Bei 4690 Å, also im Blauen, hatten wir dann ein relativ schmales, scharf begrenztes Band, dagegen war das bei 11° C gut sichtbare Band bei 4250 Å im Violett nurmehr schwierig nachzuweisen.

Zu dieser Untersuchung wurde seiner Zeit ein äußerst lichtschwacher Spektrograph verwandt, mit dem der Ramaneffekt des Wassers überhaupt erst nach mehrtägigem Belichten auf der Platte erschien. Als uns dann ein neuer lichtstarker Spektrograph von Steinheil²⁾ 1:3 zur Verfügung stand, erhielten auch wir Spektrogramme mit drei Ramanbanden, wie sie zuerst Dadiou und Kohlrausch³⁾ in den Naturwissenschaften ausführlich beschrieben haben: eine grüne Ramanbande bei 5149 Å, eine blaue bei 4679 Å und eine violette bei 4168 Å. In Fig. 1 geben wir eine Reproduktion des erhaltenen Ramanspektrums von Wasser.

Bezüglich der Intensitätsänderung mit der Temperatur bei der blauen und violetten Bande läßt sich auch bei diesen Aufnahmen die in der ersten Arbeit ausgesprochene Gesetzmäßigkeit erkennen, jedoch mit der Einschränkung, daß sowohl bei 0° C als auch bei Siedetemperatur alle drei Ramanbanden deutlich zu erkennen sind.

Kürzlich haben Pringsheim und Schlivitch⁴⁾ in einer Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand betont, daß sie den eben geschilderten Intensitätsverlauf bei der blauen und violetten Ramanbande des Wassers nicht zu erkennen vermochten.

Wir geben zur Klärung dieser Frage zwei

Photometerkurven in Fig. 2 und 3, die die Intensitätsverhältnisse bei einer Temperatur von 2° C bzw. 98° C darstellen. Die grüne Ramanbande liegt zu sehr innerhalb der Überstrahlungen der Quecksilberlinie 5461 Å als daß wir über sie bestimmte Aussagen machen möchten. Es zeigt sich deutlich, daß die oben erwähnten Intensitätsänderungen reell sind. Wenn wir bei unseren ersten Versuchen mit dem lichtschwachen Spektrographen bei tiefen Temperaturen nur die violette, bei hohen Temperaturen nur die blaue Ramanbande des Wassers erhielten, so erklärt sich dies so, daß jeweils nur eine Ramanbande merklich über den Schwellenwert kam.

Wir hatten seiner Zeit aus diesem Zufallsergebnis geschlossen, daß die beiden Ramanbanden bei 4696 Å und 4171 Å nicht unabhängig voneinander sein können, sondern der gleichen Primärlinie zuzuordnen sind. Die Bande bei 4696 Å sollte dem $(H_2O)_1$ gehören, die Bande bei 4171 Å dem Molekülaggregaten $(H_2O)_x$, die mit steigender Temperatur mehr und mehr verschwinden. Diese Ansicht ist heute nicht mehr haltbar, wenn die Ramanbänder tatsächlich nicht verschwinden, ferner ungefähr die gleiche konstante Frequenzdifferenz gegen die Primärlinien bei 3650 Å; 4047 Å und 4358 Å zeigen. Pringsheim und Schlivitch⁴⁾ haben durch Filterversuche tatsächlich auch beweisen können, daß der violetten Ramanlinie entgegen unserer früher geäußerten Ansicht eine selbständige Existenz zukommt.

Es erhebt sich nun die Frage, ob es sich hier um eine einmalige Erscheinung im sichtbaren Spektralgebiet handelt, oder ob sich Ähnliches auch im Ultravioletten beobachten läßt. Dazu wurden Versuche mit einem Ultraviolett-spektrographen von Hilger ausgeführt (relatives Öffnungsverhältnis 1:10). Allerdings sind hier die Schwierigkeiten wesentlich größer. Es zeigt sich nämlich, daß eine Quarz-Quecksilberlampe sicher nicht mehr als Lichtquelle konstanter Primärintensität angesehen werden darf⁵⁾. Während des Betriebes scheidet sich im Innern der Lampe ein Niederschlag ab, der, mit der Zeit rasch zunehmend, als stark absorbierendes Lichtfilter wirkt für alle Wellenlängen kürzer als etwa 3700 Å. Diese Abscheidung tritt um so rascher auf, je mehr Energie der Quecksilberlampe zugeführt wird. Quarz-Quecksilberlampen eigener Bauart, die bei Wasserkühlung bis zu 20 Amp. belastet werden konnten, waren schon nach 10 Stunden für Ramanspektroskopie in Ultraviolett wenigstens in unserem Falle, unbrauchbar. Bei den üblichen Lampen von Heraeus, die wir ebenfalls

1) E. H. L. Meyer, gemeinsam mit J. Port, Physik. Zeitschr. **30**, 170, 1929.

2) Wir möchten auch an dieser Stelle der Firma herzlich danken für ihr großes Entgegenkommen, uns den wertvollen Apparat zunächst leihweise zu überlassen.

3) Dadiou und Kohlrausch, Naturwissenschaften **17**, 625, 1929.

4) Pringsheim und Schlivitch, Zeitschr. f. Phys. **60**, 581, 1930.

5) Näheres siehe z. B. Handbuch der Physik, **20**, 274.

unter Wasser als Tauchlampen bis zu 5 Amp. belasteten, waren nach 24 Stunden Dauerbetrieb in ihrer Ultraviolettstrahlung merklich geringer. Verlängerung der Belichtungszeiten hat dann keinen Sinn mehr. Das Filter wächst zu schnell. Die schwächeren Ramanbanden bleiben sehr bald ganz weg. Die sicherste Abhilfe gegen diese Schwierigkeiten, ein sehr lichtstarker Spektrograph, stand nicht zur Verfügung.

Die folgende Tabelle gibt die aus Photometerkurven ermittelten Ramanlinien:

Raman-Bande		Primär-Linie		$\Delta\nu$
λ	ν	λ	ν	
Å	cm ⁻¹	Å	cm ⁻¹	
5133	19482	4358	22946	3464
4696	21295	4047	24710	3415
4171	23975	3650	27397	3422
3507	28514	3132	31928	3414
3375	29630	3022	33091	3461
3306	30248	2968	33693	3445
3195	(unsicher)			
2918	34270	2654	37679	3409
2778	35997	2537	39417	3420

Mittel: 3431 cm⁻¹

Für unsere Intensitätsfrage läßt sich aus dem erhaltenen Material immerhin das Folgende sagen: Während bei einer Temperatur von 11,5° C die drei Ramanbänder bei 3375 Å; 3306 Å und 2918 Å die gleiche Intensität zeigen nach den erhaltenen Photometerkurven, ist dies bei einer Temperatur von 55° C nicht mehr der Fall. Die beiden Bänder bei 3375 Å und 2918 Å sind auch hier wieder in der Intensität gleich, die Bande bei 3306 Å ist um etwa 20 Proz. intensiver.

Die vorliegende Arbeit wurde in Freiburg i. Br. am dortigen Physikalischen Institut begonnen. Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Mie herzlich zu danken für sein freundliches Interesse.

Tübingen und Leipzig, März 1930.

(Eingegangen 16. April 1930.)

Über den Ramaneffekt bei Wasser II.

E. H. L. Meyer.

Mit Tafel VIII und IX.

Dadiou und Kohlrausch¹⁾ geben in ihrer Veröffentlichung in den „Naturwissenschaften“ an, daß die einzelnen Ramanbanden aus zwei Linien bestehen, die ungefähr 30 Å voneinander entfernt sind. Wir haben mit einem im Leipziger

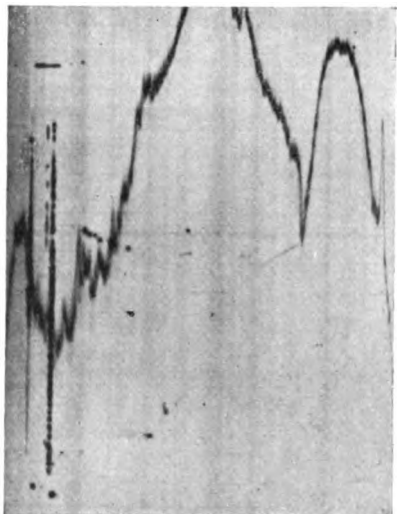
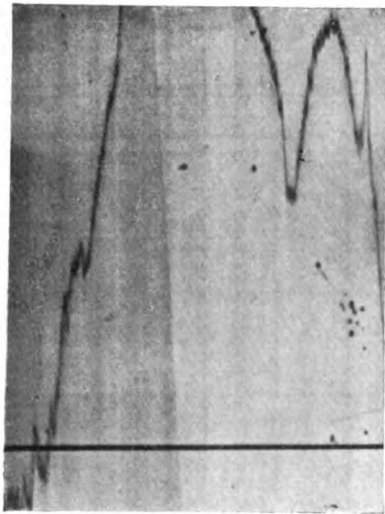
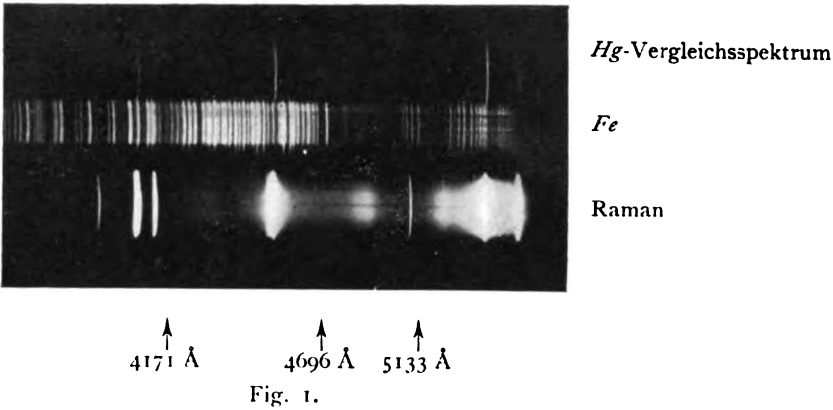
1) Dadiou und Kohlrausch, Naturwissenschaften 17, 625, 1929.

Institut gebauten Glasspektrographen mit dem relativen Öffnungsverhältnis 1:2,7 bei einer Spaltbreite von $\frac{2}{100}$ mm Aufnahmen erhalten, die speziell bei der blauen Ramanbande 4696 Å mit dem Auge deutlich zwei Linien erkennen ließen. Die Photometrierung lieferte allerdings das Ergebnis, daß es sich hierbei um eine optische Täuschung handeln muß. Das Photometer gibt nur ein Intensitätsmaximum und eine Ausbauchung nach der violetten, kurzwelligen Seite hin, wie sie aus Fig. 1 zu ersehen ist. Wir erhielten immer nur Kurven dieses Charakters, ob wir die Platten vorher lang oder nur kurz belichtet hatten. Es kann also keine Überstrahlung einer stärkeren Komponente gegenüber einer schwächeren vorliegen. Und Kurven genau derselben Art erhielten wir auch, wenn wir die im Ultravioletten ermittelten Ramanbänder ausphotometrierten. Hier im Gebiete einer größeren Dispersion hätten zwei Linien in einem Abstand von ca. 30 Å unbedingt festgestellt werden müssen.

Zu allen Photometrierungen verwandt wurde ein Zeissches Photometer. Die Spalte waren $\frac{5}{100}$ mm breit. Eine Photometrierung mit solch engem Spalt hat nur dann einen Sinn, wenn dabei die Kornschwankungen noch vernachlässigt werden können. Dies wurde erreicht durch die Verwendung einer Spezialplatte, die die Firma Otto Perutz in München entgegenkommenderweise für uns herstellte: Leica-Emulsion lichthoffrei auf Platten vergossen. Neben einer guten Orthochromasie zeigen diese Platten eine Feinheit des Korns, die allen anderen handelsüblichen Platten um eine Größenordnung überlegen ist. Sämtliche Aufnahmen im sichtbaren Gebiet wurden mit diesen Platten gemacht.

In Fig. 2—4 ist die Raman-Bande bei 3507 Å noch einmal photometriert bei den Temperaturen 11,5° C, 55° C und 100° C. Wir sehen deutlich eine Veränderung derart, daß die Kuppe der erhaltenen Photometerkurve breiter und flacher wird, und daß jene Unsymmetrie auf der kurzwelligen Seite an Intensität zunimmt. Diese Tatsache ist von Interesse im Hinblick auf eine Arbeit von Collins¹⁾, der die Temperaturabhängigkeit der ultraroten Rotations-Schwingungsbanden des Wassers in Absorption untersucht hat in dem Gebiete von 0,7—2 μ . Dabei fand er, daß wenigstens bei einem Teil (die Banden bei 0,75 μ ; 0,85 μ ; 0,98 μ ; 1,21 μ) mit steigender Temperatur die Größe der maximalen Absorption stark zunimmt. Ferner konnte für alle untersuchten Ultrarotbanden mit steigender Temperatur eine Verschiebung nach längeren Wellenlängen festgestellt werden. Col-

1) Collins, Phys. Rev. 26, 771. 1925.



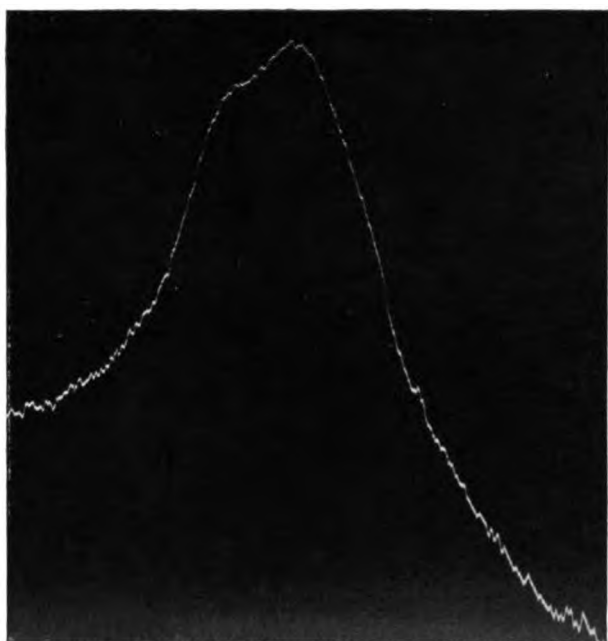


Fig. 1.



Fig. 2. Temperatur 11,5°C.



Fig. 3. Temperatur 55°C. _J



Fig. 4. Temperatur 98° C.

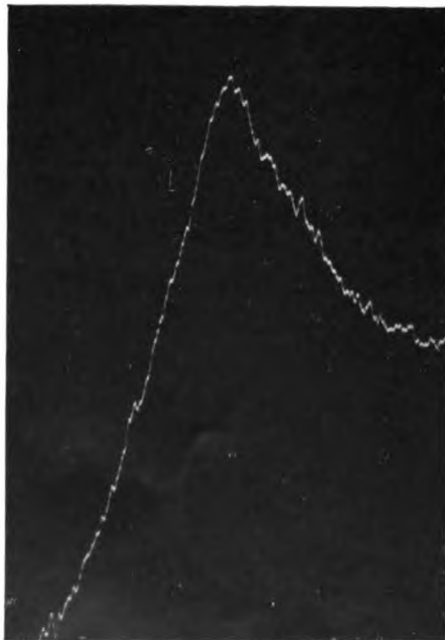


Fig. 5.

lins glaubt, diesen Effekt erklären zu können unter der zuerst von Röntgen gemachten Annahme, daß Wasser eine Mischung von zwei Arten von Molekülen ist, $(H_2O)_2$ und $(H_2O)_3$ deren relatives Mischverhältnis sich mit der Temperatur ändert. Es soll bei tiefen Temperaturen mehr $(H_2O)_3$ vorhanden sein; bei steigen der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht nach $(H_2O)_2$ hin. Jeder dieser beiden Modifikationen schreibt Collins ein eigenes Ultrarotspektrum zu, die sich überdecken. Er erklärt sich die Verschiebung des Absorptionsmaximums mit der Temperatur und die Steigerung des Gesamtwertes der Absorption dann dadurch, daß er je nach dem Gleichgewicht zwischen den Modifikationen mehr das eine oder andere Spektrum erhält.

Es liegt nahe, das veränderte Aussehen der Ramanbanden bei verschiedenen Temperaturen, wie es sich aus den Fig. 2—4 ergibt, auf der gleichen Basis zu erklären. Allerdings müßte man dann erwarten, daß sich das Intensitätsmaximum auch bei den Ramanbändern mit der Temperatur im gleichen Sinne wie bei Collins verschiebt. Die Bande bei 3507 Å war für solche Messungen besonders geeignet, da sie zwischen den beiden Quecksilberlinien 3544 Å und 3391 Å auch auf den Photometerkurven gut ausgemessen werden kann, und immer sehr intensiv ist. Die Dispersion betrug in diesem Gebiet 20 Å/mm. Hier die Meßergebnisse:

Collins gibt an:

bei 0°: 0,775 — 0,985 1,21 1,45 1,96 μ
 bei 95°: 0,74 0,845 0,97 1,17 1,43 1,94 μ

Aus den Beobachtungen an den Ramanlinien ergibt sich:

Temperatur	Maximum bei	$\Delta\nu$	Ultrarotfrequenz
11,5° C	3507 Å	3414	2,93 μ
55° C	3509 Å	3430	2,91 μ
92° C	3524 Å	3551	2,81 μ

Die letzte Messung bei 92° C ist sicher mit einem großen Fehler behaftet, da bei der breiten, zackigen Kuppe ein Maximum nur sehr schwer festgestellt werden kann. Immerhin liegen die gefundenen Werte in der richtigen Richtung und bestätigen, daß die Veränderungen im Aussehen der Ramanbanden bei Wasser auf die Assoziationen zurückzuführen sind.

Wie die Bänder sich ändern beim Zusatz eines Elektrolyten, zeigt die Fig. 5. Gerlach¹⁾ hat kürzlich darauf hingewiesen, daß das Aussehen der Ramanbanden des Wassers stark beeinflusst wird durch Elektrolyte, die man zusetzt. Er hat speziell betont, daß bei Zusatz von $LiCl$ die Doppelbande bei 4696 Å einfach wird. Die mit einer 5,5-normalen Lithiumchloridlösung durchgeführte Untersuchung ergibt für diese blaue Ramanbande des Wassers, daß die Ausbauchung auf der kurzwelligen Seite verwaschener wird.

Herrn Professor Debye danke ich für das rege Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte.

1) Gerlach, Naturwissenschaften 18, 68, 1930.

Leipzig, Physikalisches Institut März 1930.

(Eingegangen 16. April 1930.)

BESPRECHUNGEN.

Handbuch der Astrophysik. Herausgegeben von G. Eberhard, A. Kohlschütter, H. Ludendorff. Bd. II. Erste Hälfte: Grundlagen der Astrophysik. Zweiter Teil. I. Bearbeitet von K. F. Bottlinger, A. Brill, E. Schoenberg, H. Rosenberg. Gr.-8°. XI u. 430 S. m. 134 Abb. Berlin 1929. J. Springer. RM 66.—, geb. RM. 69.—.

Der zweite Band des Handbuchs ist der Photometrie gewidmet. E. Schoenberg in Breslau behandelt in dem einleitenden Kapitel über theoretische Photometrie eine Reihe voneinander unabhängiger Probleme: Empfindlichkeit des Auges und die damit zusammenhängenden systematischen Fehler; Beugung des Lichtes im Fernrohr und deren Einfluß auf die Helligkeitsverteilung von Planetenscheiben; Extinktion des Lichtes in der Erdatmosphäre; Diffusion und Absorption des Lichtes in Gasen und

astronomische Anwendungen. Den Hauptteil dieses Kapitels nehmen die Betrachtungen über die Reflexion des Lichtes ein, deren Gesetze bei der Beleuchtung der Planeten und Trabanten, sowie bei der Beleuchtung kosmischer Staubmassen eine besondere Rolle spielen. Der Verf. hat eine Reihe von Hilfstafeln, zum Teil neu berechnete, beigegeben, die bei speziellen Aufgaben von großem Nutzen sein werden. Im ganzen hat der 280 Seiten umfassende Artikel von Schoenberg den Aufbau eines ausführlichen Lehrbuchs, während die folgenden Kapitel: A. Brill in Neu-Babelsberg, Spektralphotometrie; K. F. Bottlinger in Neu-Babelsberg, Kolorimetrie und H. Rosenberg in Kiel, Lichtelektrische Photometrie stärker zusammenfassenden Charakter besitzen. Das Hauptgewicht ist bei diesen Abschnitten auf die Beschreibung der Apparatur und Beobachtungsmethoden gelegt. Nur Bottlinger geht kurz auf die Ergebnisse der Bestimmungen der Farbenäquivalente bei Sternen (Farbenkataloge. Beziehungen

der Farbenäquivalente zu anderen Größen) ein. Der besondere Wert dieses neuen Bandes des Handbuches der Astrophysik beruht darin, daß die vor allem in den drei letzten Kapiteln behandelten Gebiete hier zum erstenmal eine ausführlichere zusammenfassende Darstellung von großer Klarheit und Übersichtlichkeit erfahren haben. A. Kopff.

E. v. Krudy, Das Spiegelteleskop in der Astronomie. Geschichtliche Darstellung der wissenschaftlichen Wertung und technischen Herstellung der Spiegelteleskope sowie leichtfaßliche Anleitung zur Selbstherstellung kleinerer Spiegelteleskope für Liebhaberastronomen. 2., wesentlich umgearbeitete Aufl. von A. v. Brunn, Potsdam. 8°. IX u. 118 S. Mit 60 Fig. im Text u. 3 Tafeln. Leipzig 1930. Joh. Ambr. Barth. RM 9.—, geb. RM 11.—.

Der Inhalt des gut ausgestatteten Buches ist bereits in dem ausführlichen Zusatztitel gegeben. Es bleibt nur hervorzuheben, daß es sich in der Praxis bei der Herstellung kleiner Spiegelteleskope gut bewährt hat. Die zweite Auflage ist auf ausdrücklichen Wunsch des Verlages durch A. v. Brunn besorgt, der sich bemühte den Charakter des Buches nicht zu ändern. A. Kopff.

L. Silberstein, The Size of the Universe. Attempts at a determination of the curvature radius of spacetime. 8°. VIII u. 215 S. Oxford University Press London 1930. Humphrey Milford. Geb. 10.— sh.

Der Verf. ist durch ein Buch über die Theorie der Relativitätstheorie sowie durch mannigfache Versuche bekannt geworden, mit Hilfe von astronomischen Beobachtungen den Krümmungsradius der „Welt“ zu ermitteln. Er stellt nun hier die Methoden und die Ergebnisse seiner eigenen Untersuchungen zusammenfassend dar. Der Verf. verwirft die Zylinderwelt Einsteins und damit auch die Ergebnisse Hubbles über deren Krümmungsradius. Nach seiner Auffassung entspricht die wirkliche Welt der von de Sitter gegebenen Lösung der Einsteinschen Feldgleichungen. Der Krümmungsradius ergibt sich aus der Rotverschiebung der Kugelsternhaufen und Magellanschen Wolken einerseits, sowie aus Cepheiden, O-Sternen, B-Sternen und schließlich 459 Sternen verschiedener Typen gut übereinstimmend zu rund 10^6 bis 10^7 parsec. Dieser Wert ist jedoch erheblich zu klein im Vergleich zu den Entfernungen, die neuerdings für die Spiralnebel wahrscheinlich geworden sind. Die Frage, ob die beobachteten Rotverschiebungen im Sinne der Relativitätstheorie gedeutet werden dürfen, ist aber auch noch keineswegs als geklärt anzusehen. A. Kopff.

E. Stenger, Geschichte der Photographie. 44 S. m. 10 Fig. Berlin 1929. VDI-Verlag. Brosch. RM 1.—.

Auf seinen 39 Seiten kann das Büchlein dem Physiker naturgemäß nicht viel Neues bringen. Und doch läßt er sich gerne gefangen nehmen von der

phänomenalen Entwicklung der Photographie, und liest mit Interesse, wie Niepce (1822) 10 bis 12 Stunden belichten mußte, wie Arago (1839) empfahl, den Aufzunehmenden hinter ein blaues Glas zu setzen „um ihn nicht unter den Sonnenstrahlen allzusehr leiden zu lassen“, wie Bisson (1862) mit 25 Trägern den Montblanc bestieg, um auf seinem Gipfel drei Aufnahmen zu machen, wie Dagron (1870) bei der Belagerung von Paris militärische Mitteilungen mikrographierte und die Kollodiumhäutchen durch Brieftauben weiterbefördern ließ. Die Darstellung wird belebt durch 10 Abb., z. T. aus den Beständen des Deutschen Museums. — In einem Abschnitt werden auf 15 Seiten 38 „Anwendungsgebiete“ der Photographie besprochen. Hier bleibt der Verfasser allerdings sehr auf der Oberfläche, wenn er etwa die „Photogrammetrie“ mit 7 Zeilen, die „Photographische Lautaufzeichnung“ mit 9 Zeilen abtut.

Es sei gestattet, aus dem Abschnitt „Frühe Urteile über die Photographie“ eine Stelle aus einem Brief (1846) des Dichters Alex. v. Sternberg an den Chemiker Berzelius anzuführen: „... Sie haben den Lichtstrahl, den freiesten Sohn des Himmels, so lange mit Ihrer chemischen Zuchtrute geschlagen, bis er das Zeichnen lernte. Aber wie zeichnet er? Was macht er aus den Augen, Ohren, Nasen und Händen unserer Angehörigen und Lieben? Sie haben die Sonne zur Portraitmalerin gemacht! Ach, das war ein unglücklicher Einfall! Wie malt sie jetzt? Man kann eine vortreffliche Sonne und dabei doch eine herzlich schlechte Portraitmalerin sein!“

v. Angerer.

Tagesereignisse.

Die 35. Hauptversammlung der **Deutschen Bunsengesellschaft** für angewandte physikalische Chemie E. V. findet vom 28. Mai bis 1. Juni 1930 in Heidelberg statt.

Als Hauptverhandlungsthema wurde gewählt: „Spektroskopie und Molekelbau“. Anmeldung und Unterbringung durch: Ortsausschuß der deutschen Bunsengesellschaft Heidelberg, Plöck 55.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Dr. Gunnar Frithiof Blix zum Professor der medizinischen und physiologischen Chemie an der Universität Uppsala, der ord. Professor der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Danzig Dr. Karl Küpfmüller in gleicher Eigenschaft an die Technische Hochschule München (an Stelle des in den Ruhestand getretenen Geh. Regierungsrat Professor Dr. Kurt Heinke).

Lehrauftrag: Privatdozent Dr. Rudolf Suhrmann mit Vertretung des Lehrstuhls für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Breslau (an Stelle von Professor Eucken) beauftragt.

Gestorben: Der ord. Professor für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Julius Obermiller, der frühere ord. Professor der Hygiene und Nahrungsmittelchemie an der Universität Münster Geh. Regierungsrat Dr. Josef König, der frühere Professor der Chemie an der Brown University in Providence John Howard Appleton.

JUN 17 1930

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.30 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis £ 4.30 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 12.30, im Ausland £ 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Bellagen werden nach Tarif berechnet. Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Blumarkstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. II

Ausgegeben am 1. Juni 1930

Nr. 807. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

F. A. Schulze, Wilhelm Feussner. S. 513—514.

Originalmitteilungen:

A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Der Ramaneffekt in binären Gemischen. S. 514—519.

A. J. Rothe, Zur Frage der Restionen in der intermittierenden Glimmentladung. S. 520—539.

H. Margenau, Über die Veränderlichkeit der Anzahl freier Metallektroden mit der Temperatur. S. 540—546.

P. C. Mahanti, Über das Dipolmoment homologer Reihen. S. 546—555.

H. Dingler, Über eine exakte philosophische Methode, welche auch für die Physik relevant ist. S. 555—557.

Besprechungen:

J. Nikuradse, Untersuchungen über die Strömungen des Wassers in konvergenten und divergenten Kanälen. S. 558.

M. Planck, Das Weltbild der neuen Physik. S. 558—559.

H. Barkhausen, Elektronen-Röhren. S. 559.

W. Gerlach und E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektralanalyse. S. 559.

C. A. Bjerknes, Niels Henrik Abel. S. 559.

L. Schrutka, Theorie und Praxis des logarithmischen Rechenschiebers. S. 560.

A. Defretin, Cours d'électricité industrielle. S. 560.

Tagesereignisse. S. 560.

Personalien. S. 560.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat

Quarz

Flußspat

Gips u. Glimmer

Steinsalz

Glas

B. Halle Nachfl.

Optische Werkstätten

Berlin-Steglitz



Überragend

sind unsere überall bekannten
aschetreien Filter Nr. 589 und 590.

Mit unseren

Rundfiltern

Faltenfiltern

Extraktionshülsen

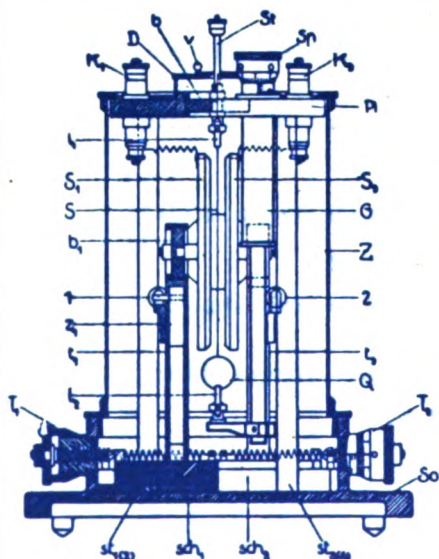
Filtrirpapieren in Bogen

bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für
jedes Laboratorium.

*Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden
Interessenten, versenden wir kostenfrei.*

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinland

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn
MÜNCHEN



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvano-
meter und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über
einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. II

1. Juni 1930

Redaktionsschluß für Nr. 13 am 10. Juni 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

F. A. Schulze, Wilhelm Feussner. S. 513.

Originalmitteilungen:

A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch, Der Ramaneffekt in binären Gemischen. S. 514.

A. J. Rothe, Zur Frage der Restionen in der intermittierenden Glimmentladung. S. 520.

H. Margenau, Über die Veränderlichkeit der Anzahl freier Metallelektronen mit der Temperatur. S. 540.

P. C. Mahanti, Über das Dipolmoment homologer Reihen. S. 546.

H. Dingler, Über eine exakte philosophische Methode, welche auch für die Physik relevant ist. S. 555.

Besprechungen:

J. Nikuradse, Untersuchungen über die Strömungen des Wassers in konvergenten und divergenten Kanälen. S. 558.

M. Planck, Das Weltbild der neuen Physik. S. 558.

H. Barkhausen, Elektronenröhren. 3. Bd. S. 559.

W. Gerlach u. E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektalanalyse. S. 559.

C. A. Bjerknes, Niels Henrik Abel. S. 559.

L. Schrutka, Theorie und Praxis des logarithmischen Rechenschiebers. S. 560.

A. Defretin, Cours d'électricité industrielle. Tome I. S. 560.

Tagesereignisse. S. 560.

Personalien. S. 560.

Wilhelm Feussner.

Von F. A. Schulze.

Es sei hier in Pietät des im hohen Alter von 85 Jahren gestorbenen Vertreters der theoretischen Physik an der Universität Marburg i. H., Wilhelm Feussner, gedacht. Mit ihm ist wieder einer der Physiker heimgegangen, die noch ganz der Denkweise und dem Ideenkreis der großen klassischen Epoche der Physik angehörten, die durch die Namen G. Kirchhoff, H. v. Helmholtz, H. Hertz gekennzeichnet ist. Sie erscheint neben der modernen vom Ausgang des vergangenen Jahrhunderts anhebenden neuen Periode der Physik mit ihren so vielgestaltigen gänzlich neuartigen Gedanken, mit ihrer beispiellosen Kühnheit in der Kritik und Umgestaltung alteingewurzelter Vorstellungen von einer Abrundung, relativen Einfachheit und schö-



nen Geschlossenheit, um die sie die heutige Physik wohl manchmal beneiden könnte, die tastend ihren Weg suchen muß, um die Fülle neuer Erscheinungen deuten zu können.

Der äußere Lebensgang Feussners ist einfach gewesen. Er ist 1843 in Hanau geboren, hat seine Jugendzeit zunächst dort, dann in Rinteln und in Marburg verlebt. Seine akademische Ausbildung empfieng er in Heidelberg, wo noch bei G. Kirchhoff hörte, und in Marburg, wo noch Gerling, der Freund von Gauß, lehrte. 1867 erwarb er sich mit der Abhandlung: „Über die Messung

der Wärme durch die Veränderung der elektrischen Widerstände mit der Temperatur“ sowohl die Doktorwürde als auch die Venia docendi. Es handelt sich in dieser Arbeit

um die zweckmäßigste Ausführung und Gestaltung der damals kurz zuvor von Svanberg angegebenen, heute als Bolometer bezeichneten Anordnung und enthält einige auch heute noch beachtenswerte Angaben und Überlegungen hierzu.

1880 wurde er zum a. o. Professor, 1908 zum ordentlichen Honorarprofessor an der Universität Marburg ernannt. 1918 trat er in den Ruhestand, nach über 50jähriger Dozententätigkeit, der er sich stets mit größter Hingebung und Pflichttreue gewidmet hat. Er hat voll den großen Aufschwung der Universität Marburg seit 1866 miterlebt, deren Studentenzahl seitdem auf das rund Zehnfache zugenommen hat. Speziell in der Physik dokumentiert er sich darin, daß Gerling ein aus etwa sechs Räumen bestehendes Institut hatte — für damalige Zeiten ein immerhin schon beträchtliches Institut — während sich seit 1915 die Physik in Marburg eines großen zweistöckigen ganz modern eingerichteten Instituts erfreut, in das Feussner noch mit eingezogen ist. Wenn Feussner auch gelegentlich verschiedene Gebiete der Physik in seinen meist in den Marburger Sitzungsberichten veröffentlichten Arbeiten behandelt hat, so galt doch sein Hauptinteresse der Optik, und in dieser besonders den so überaus reizvollen Interferenzerscheinungen,

deren Theorie er in einer Reihe von Arbeiten nach verschiedenen Richtungen hin ausbaute; namentlich seien seine Ausführungen zur Theorie der Erscheinungen an keilförmigen Blättchen genannt. Er galt auf diesem Gebiet bald als anerkannter Spezialist, so daß ihm die Bearbeitung der Abschnitte über Interferenz und über Polarisation in dem Handbuch der Physik von Winkelmann übertragen wurde. Auch in der zweiten Auflage dieses Handbuches hat er die Interferenz bearbeitet. Unter Hinzufügung und Hineinarbeitung des inzwischen dazugekommenen Materials hat er dann nochmals die Interferenz zusammen mit L. Janicki in dem Handbuch der Physikalischen Optik von E. Gehrcke behandelt. Nach seinem Rücktritt vom Lehramt 1918 war ihm noch ein Jahrzehnt wohlverdienter Ruhe im Schoße seiner Familie an der Seite seiner treuen Gattin zu verleben gegönnt. Im Jubiläumsjahr 1927 des 400jährigen Bestehens der Universität konnte er noch das seltene 60jährige Dozentenjubiläum feiern. Das Lebensbild wäre nicht vollständig, wenn ich nicht noch seiner treudeutschen Gesinnung gedächte, der Begeisterung für sein deutsches Vaterland, die ihn beseelte. Stille Arbeit und treue Pflichterfüllung war sein Lebensglück.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Der Ramaneffekt in binären Gemischen.

Von A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch.

Anläßlich einer in dieser Zeitschrift¹⁾ veröffentlichten Mitteilung über die Ergebnisse einiger den Ramaneffekt betreffenden Versuche wurde auch kurz die Frage behandelt, ob sich das Ramanspektrum eines Gemisches zweier Substanzen rein additiv aus den Spektren der beiden Partner zusammensetzt, oder ob durch die beim Mischen eintretende Veränderung im Charakter der Nachbarmoleküle eine Störung der reinen Superposition eintreten könne. In

letzterem Falle müßten die zwischenmolekularen Kräfte offenbar im Stande sein, die molekularen Eigenfrequenzen zu beeinflussen oder gar zu neuen Schwingungen der Nachbarmoleküle bzw. einzelner Teile derselben gegeneinander Anlaß zu geben. — Bei Versuchen mit Mischungen von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, ja sogar von Essigsäure und Wasser konnten damals keinerlei Anzeichen für eine solche Störung der Additivität der Spektren wahrgenommen und es konnten so die analogen Ergebnisse von Carelli, Pringsheim, Rosen¹⁾ bestätigt werden.

1) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Physik. Zeitschr. 30, 384, 1929.

1) A. Carelli, P. Pringsheim, B. Rosen, Zeitschr. f. Phys. 51, 511, 1928.

Im Verlauf unserer weiteren Versuche über den Ramaneffekt¹⁾ hat sich jedoch neuerdings der Verdacht eingestellt, daß unter den Linien, die sich im Ramanspektrum einer reinen Substanz befinden, auch solche seien, die ihren Ursprung zwischenmolekularen Kräften verdanken, da ihr Vorhandensein zu den Schwingungsmöglichkeiten innerhalb des Moleküles im Widerspruch zu stehen scheint. Dazu kommt, daß schon von mehreren Seiten auf Unterschiede verwiesen wurde, die sich in den Ramanspektren derselben Substanz in gasförmigem und flüssigem Zustand einstellen; es sei diesbezüglich erinnert an den Befund bei Ammoniak und Äthan²⁾. Verwiesen sei auch auf eine vorläufige Mitteilung P. Krishnamurtis³⁾, der mit Flüssigkeit bzw. Kristallpulver arbeitend über Unterschiede bei Benzophenon und zwar bezeichnenderweise bei der zur $C=O$ -Gruppe gehörigen Ramanfrequenz berichtet; also gerade bei der Frequenz jener Gruppe, die wegen ihres starken Dipolmomentes in dem sonst dipolfreien Molekül bei Assoziation wahrscheinlich am meisten in Mitleidenschaft gezogen wird. Andererseits berichten Harkins-Gans-Bowers⁴⁾ über Messungen an Schwefeldioxyd gelöst in Wasser, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, bei denen anscheinend kein Einfluß des Lösungsmittels bemerkt wurde, obwohl SO_2 ein kräftiges Dipolmoment besitzt und das einmal in dipolfreiem (CCl_4 , C_6H_6), das anderemal in dipolhaltigem Mittel (H_2O) gelöst war.

Eine eindeutige Antwort geben die bisher erwähnten Beobachtungen nicht auf die Frage, ob nicht — vielleicht nur unter besonders günstigen Umständen — eine Änderung der Ramanspektren in Mischungen eintreten kann und daher glauben wir, daß ein weiterer experimenteller Beitrag zur Klärung dieser Angelegenheit von Interesse sein dürfte.

Das im folgenden mitgeteilte Zahlenmaterial stützt sich auf die Ramanspektren von 15 binären Flüssigkeitsgemischen, von denen zwei auch bei höherer Temperatur untersucht wurden. Von einer ausführlichen Wiedergabe der ausgemessenen Spektren wurde zur Platzersparnis abgesehen und das Ergebnis der Zuordnung vorweggenommen. Einige Angaben über die Versuchs-

bedingungen bei den insgesamt 17 Aufnahmen sind im Anhang zusammengestellt; die Nummern innerhalb der folgenden Tabellen verweisen auf diese Zusammenstellung. — Bezüglich der Versuchsanordnung vergleiche man unsere zitierten Arbeiten in den Wiener Berichten.

In den Tab. I—VII sind die gefundenen Ramanfrequenzen (gemessen in Wellenzahlen, u. zw. in cm^{-1}) nach Substanzen (daneben die molaren Mischungsverhältnisse) geordnet; die z. B. im Spektrum der Mischung Nr. 12 (Essigsäure-Äther) gefundenen Frequenzen sind daher zum Teil in der Essigsäuretablette V, zum Teil in der Äthertabelle IV eingetragen. Da in keinem der untersuchten Fälle im Spektrum des Gemisches Linien auftraten, die nicht schon im Spektrum der reinen Substanzen vorhanden sind, so kann man umgekehrt aus den Angaben der Tab. I—VII jedes Mischspektrum restlos zusammensetzen. — Die mit Stern bezeichneten Frequenzen treten auch blauverschoben auf. Die in Klammern beigetzten Ziffern beziehen sich auf die geschätzte relative Intensität; b bedeutet „breit“, d . . . „doppelt“. Die Angaben über die Frequenzen der reinen Substanzen sind der besseren Vergleichbarkeit wegen nur unseren eigenen Beobachtungen an der gleichen Apparatur entnommen.

Tab. I und II beziehen sich auf Benzol und Chloroform, von denen ersteres kein Dipolmoment besitzt, letzteres ein verhältnismäßig kleines. Ihre Mischung verhält sich nahe ideal, z. B. sind die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz nur gering, der Verlauf der Totaldampfdruckkurve als Funktion der molaren Zusammensetzung des Gemisches zeigt nur eine schwache negative Abweichung von der Geraden. Dagegen verhalten sich die Mischungen mit Substanzen mit starkem Dipolmoment keineswegs ideal; die Mischung Chloroform-Azeton zeigt z. B. starke negative Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz, die Mischung Benzol-Essigsäure zeigt positive Abweichung. Dies wird allgemein als Anzeichen von Assoziation aufgefaßt u. zw. in dem Sinne, daß (vgl. Euckens Lehrbuch der chemischen Physik, z. B. S. 454) insbesondere bei negativer Abweichung die Anziehung zwischen den verschiedenartigen Molekülen des Gemisches größer ist als zwischen den gleichartigen und es zur Bildung von locker gebundenen Mischmolekülen kommt. — Ein Einfluß dieser Erscheinung auf das Ramanspektrum ist jedoch in den Tab. I und II nicht zu konstatieren; innerhalb der hier erzielten Versuchsgenauigkeit stimmen die Frequenzwerte, die in den Mischungen gefunden wurden, untereinander und mit denen der reinen Substanzen vollkommen überein, ebenso wie dies seinerzeit an den Mischungen Benzol-Tetrachlorkohlenstoff fest-

1) A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber. **138**, 41, 335, 419, 607, 651, 799, 1929; **139**, 77, 1930.

2) Vgl. dazu P. Daure, Ann. de phys. **12**, 375, 1929; A. Carelli, P. Pringsheim, B. Rosen, l. c.; R. W. Wood, Phil. Mag. **7**, 744, 1929; R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929; ferner A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. **18**, 154, 1930; J. B. Austin, Nature **125**, 464, 1930.

3) P. Krishnamurti, Nature **125**, 463, 1930.

4) W. D. Harkins, D. M. Gans, H. E. Bowers, Nature **125**, 464, 1930.

Tabelle I. Benzol C_6H_6 .

Benzol		602 (3)	844 (1)	991 (10)	1178 (3)	1586 (3b)	1603 (1)	2945 (4b)	3056 (8d)
1) „	+ Chloroform 1:1	610 (5)	855 (3)	994 (12)	1179 (6)	1593 (3)	1604 (2)	2949 ($1\frac{1}{2}$)	3058 (5d)
2) „	+ Essigsäure 16° 1:1	608 (5)	848 (3)	995 (10)	1182 (4)	1584 (3)	1603 (2)	2940 (6b)	3062 (5d)
3) „	+ Essigsäure 68° 1:1	608 (3)	849 (3)	993 (8)	1180 (3)	1583 (3)	1594 (0)	2945 (4b)	3052 (5d)
4) „	+ Benzoesäure 35° 1:0,064	606 (5)	847 (2)	995 (10d)	1181 (2)	1596 (5sb)		2951 (5)	3061 (10b)
5) „	+ Benzoesäure 75° 1:0,28	613 (2b)	851 ($1\frac{1}{2}$)	998 (10d)	1180 (3)	1582 ($1\frac{1}{2}$)	1603 (3)	2948 (2)	3060 (5d)

Tabelle II. Chloroform $CHCl_3$.

Chloroform		259 (6)*	364 (5)*	667 (5)*	759 (4b)	1215 (2b)	3015 (3b)
1) „	+ Benzol 1:1	259 (10)*	364 (8)*	668 (8)*	761 (5b)	1214 (1)	3007 (5)
6) „	+ Äther 1:1	260 (8)*	363 (7)*	664 (7)*	757 (5b)	—	3008 (3)
7) „	+ Methylazetat 1:1	260 (10)*	365 (8)*	670 (6)*	760 (3b)	—	3018 (5)
8) „	+ Azeton 1:1	257 (7)*	362 (6)*	665 (6)	753 (3b)	1208 (15b)	3014 (4b)

gestellt wurde. Ein einziges Anzeichen ist dafür vorhanden, daß das Benzolmolekül nicht ganz unverändert bleibt; die Frequenz 2945 hat im reinen Benzol eine etwas höhere Intensität als die Frequenz 602; in den Mischungen mit Benzoesäure, in denen Benzol im Überschuß ist, wird hieran wenig geändert, während in der Mischung mit Chloroform die Intensität von 2945 relativ gegen 610 stark zurückgeht. Nun ist die Frequenz 2945 gerade jene, die, wie wir gezeigt haben (Phys. Zeitschr. I. c.), am empfindlichsten gegen Veränderungen im Benzolmolekül ist. Daß dieser Effekt bei der Mischung mit Essigsäure scheinbar nicht eintritt, ist kein Widerspruch dagegen, weil dieselbe Frequenz auch dem Essigsäuremolekül angehört.

Anschließend an die beiden ersten Tabellen sei noch eine nicht zum Thema dieser Arbeit gehörige Bemerkung gestattet. Im Spektrum der Mischung Benzol-Chloroform sind die vier Linien tiefster Frequenz die folgenden: 259 (10), 364 (8), 610 (5), 668 (8); von diesen treten die Chloroformlinien 259, 364, 668 blauverschoben auf, die Benzollinie 610 dagegen nicht. Analoges gilt für die Mischung Chloroform-Äther; die Ätherlinie 439 (4) tritt nicht antistokesch auf, im Gegensatz zur viel höheren Chloroformfrequenz 664. Dies zeigt wieder, daß — wie wir schon einmal bemerkten — unter einigermaßen vergleichbaren Verhältnissen die Frequenzen der halogenhaltigen Substanzen wesentlich leichter blauverschoben erregt werden können, als ungefähr gleich hohe Frequenzen anderer Substanzen.

Die beiden Tab. III und IV zeigen, daß auch die Frequenzen des Alkohol- bzw. Äthermoleküles durch Auswechseln der Nachbarmoleküle nicht wesentlich in Mitleidenschaft gezogen werden. Dies ist insbesondere bei Alkohol mit der exponierten und mit Dipolmoment behafteten $C-OH$ -Gruppe vielleicht nicht zu erwarten gewesen; daß die einzige merkliche Abweichung — 1038 gegen 1050 in Alkohol + Hexachloräthan — ein

reeller Effekt ist, ist im Hinblick auf das für einen solchen Effekt ungünstige Mischungsverhältnis wohl nicht anzunehmen. Die Mischungen mit Essigsäure verhalten sich bezgl. Ramaneffekt durchaus normal; ebenso die Mischung Äther-Chloroform, obwohl in letzterem Falle nach dem sonstigen physikalisch-chemischen Verhalten auf wechselseitige Assoziation der beiden Molekülarten, also auf Veränderung gegenüber den Verhältnissen in den reinen Substanzen zu schließen wäre. Anscheinend sind die diese Assoziation bewirkenden zwischenmolekularen Kräfte neben den für die Ramanfrequenzen maßgebenden innermolekularen Kräften hier zu vernachlässigen.

Der Fall der in Tab. V behandelten Essigsäure erscheint deshalb für die hier aufgeworfene Frage von besonderem Interesse, weil Eucken und Meyer¹⁾ durch Bestimmung des Molekulargewichtes im Damp fzustand den Nachweis der Doppelmolekülbildung erbracht haben. Es wäre also recht gut denkbar, daß die eine oder andere Frequenz des Ramanspektrums dieser im flüssigen Zustand voraussichtlich noch stärker vorhandenen Assoziation ihren Ursprung verdankt. Schwache Anzeichen, daß sich beim Übergang von der reinen Substanz zu den Mischungen in dieser Hinsicht etwas an den für das Ramanspektrum maßgebenden molekularen Bedingungen ändert, sind in der Tat in Tab. V vorhanden. Nimmt man die Intensität der nur in Essigsäure und weder in Benzol noch in Äther, Alkohol und Wasser vorkommenden Frequenz 1360 als Vergleichsbasis, so ergibt sich für die Intensität der tiefsten Frequenz 440: Sie bleibt nahe unverändert in Wasser- und Alkoholgemischen, also in den Substanzen mit relativ hoher Dielektrizitätskonstante und mit kräftigem Dipolmoment; sie erscheint verstärkt in der Ätherlösung und merklich abgeschwächt in den Benzollösungen. Auffallend ist ferner, daß die kräftige Frequenz

1) A. Eucken, L. Meyer, Zeitschr. phys. Chem. 5, 452, 1929.

Tabelle III. Aethyl-Alkohol C_2H_5OH .

Alkohol	431 (1)	880 (5)	1050 (3)	1098 (1)	1276 (1)	1457 (4b)	2873 (5b)	2926 (8b)	2974 (5)
9) + Hexachloräthan 1:0,072	428 (2)	878 (2)	1038 (1/a)	—	—	1448 (1b)	2878 (2b)	2926 (4b)	2970 (2)
10) + Essigsäure 1:1	439 (3)	880 (10)	1050 (3)	—	1270 (1)	1452 (5)	2880 (5)	2935 (10b)	2975 (5)
11) + Benzoesäure 1:0,113	—	881 (5b)	1048 (1/a)	—	1272 (1b)	1454 (3)	2872 (4sb)	2924 (5b)	2970 (5b)

 Tabelle IV. Diaethyl-Aether $C_2H_5OC_2H_5$.

Aether	436 (5)	840 (5)	928 (3)	1037 (4)	1147 (3)	1276 (4b)	2866 (10b)	2932 (10)	2980 (8b)
12) + Essigsäure 1:1	438 (5)	—	938 (1/a)	1036 (2)	1155 (3)	1270 (1b)	2872 (3)	2934 (10b)	2971 (5b)
13) + Hexachloräthan 1:0,16	431 (3b)	840 (0)	922 (2)	1030 (1/a)	1154 (1/a)	1452 (2)	2855 (3b)	2932 (2)	2978 (2b)
6) + Chloroform 1:1	439 (4)	843 (3b)	930 (1)	1018 (2)	1154 (2)	1277 (1)	2868 (6)	2929 (6b)	2976 (4b)
14) + Benzoesäure 1:0,085	435 (6)	837 (5)	917 (2)	1039 (3)	1157 (5b)	1271 (2b)	2862 (4b)	2930 (5)	2974 (5sb)

 Tabelle V. Essigsäure CH_3COOH .

Essigsäure	440 (3)	614 (5)	889 (6)	1280 (1b)	1368 (4b)	1432 (4b)	1669 (4b)	2940 (10b)
2) + Benzol 16° 1:1	448 (0)	608 (5)	892 (4)	—	1362 (2)	1411 (0)	1656 (2)	2940 (6b)
3) + Benzol 68° 1:1	—	608 (3)	892 (2)	—	1352 (2)	1418 (0)	1641 (0)	2945 (4b)
12) + Äther 1:1	438 (5)	616 (3)	895 (3)	1270 (1b)	1342 (3)	1452 (5b)	1664 (1/a)	2934 (10b)
10) + Alkohol 1:1	439 (3)	617 (4sb)	880 (10)	1270 (1)	1352 (4)	1452 (5)	1706 (3)	2935 (10b)
15) + Wasser 1:1	451 (2)	623 (3b)	893 (6b)	1267 (2b)	1361 (3)	1429 (3sb)	1676 (2b)	2940 (10b)

 Tabelle VI. Benzoesäure C_6H_5COOH .

Benzoesäure	605 (5)	794 (2)	995 (10d)	1182 (2)	1289 (1)	1596 (5)	1648 (0)	3061 (10)
4) Benzoesäure + Benzol 35° 0,064:1	—	—	998 (10d)	1180 (3)	1283 (2)	1603 (3)	1644 (2)	3060 (5d)
5) + Benzol 75° 0,28:1	613 (2b)	791 (1/a)	994 (5)	—	1271 (2b)	1603 (5)	1716 (4)	3074 (5)
14) + Äther 0,085:1	612 (3)	783 (3b)	956 (0)	—	1272 (1b)	1602 (5)	1689 (3)	3070 (4b)
11) + Alkohol 0,113:1	617 (2)	780 (1b)	1002 (5)	1198 (1/4b)	1272 (1b)	1602 (5)	1689 (3)	3070 (4b)

Tabelle VII.

Methylazetat	433 (3)	637 (5)	844 (6)	985 (1/4)	1044 (2)	1448 (4sb)	2847 (3)	2990 (4b)
7) + Chloroform 1:1	439 (2)	644 (2)	848 (4)	—	1046 (1)	1445 (2)	2852 (1)	—
Azeton	391 (2)	491 (1)	526 (3)	784 (10)	1069 (3)	1192 (3)	1430 (5b)	2922 (10)
8) + Chloroform 1:1	—	—	524 (1/a)	783 (3b)	1065 (1/a)	1208 (1sb)	1420 (2b)	2917 (8b)
Nitromethan	478 (3)	656 (4)	917 (10)	—	1105 (1)	1373 (4)	—	2966 (8)
16) Methylalkohol	480 (2)	659 (2)	918 (5)	1035 (3b)	—	1382 (2)	1459 (2sb)	2830 (5)
+ Methylalkohol 1:1	—	—	—	1035 (4)	—	—	1454 (3sb)	2832 (8)
Nitrobenzol	183 (3)	408 (1/a)	531 (1/a)	604 (1)	792 (1/a)	850 (2)	1099 (3)	1341 (7)
17) + CCl_4 1:3	175 (2)	—	—	603 (2)	—	847 (3)	1103 (4)	1342 (10)
Nitrobenzol	Fortsetzung:	1407 (1)	1409 (0)	1522 (2)	1583 (4)	3048 (1)	—	—
17) + CCl_4 1:3	—	—	—	1524 (3)	1583 (5)	3045 (1)	—	—

1432 in der Benzollösung durch zwei ganz schwache Frequenzen ersetzt wird. Daß dieser Schwingung in Mischungen mit Äther und Alkohol etwas andere Werte zukommen, darf nicht besonders gewertet werden, da diese Substanzen selbst eine Frequenz in dieser Gegend mitbringen (vgl. Tab. III und IV).

Überzeugender als die eben besprochenen Intensitätsveränderungen wirkt jedoch die merkliche Verschiebung, welche die zur $C=O$ -Bindung in der Karboxylgruppe der Essigsäure gehörige Frequenz 1669 erleidet. Sie rückt in den Benzollösungen deutlich zu tieferen, in der Alkohollösung zu höheren Werten; und in Ätherlösung ist sie bei verminderter Intensität doppelt. Da es gerade die Substanzen mit eingebauten starkem Dipolmoment sind, die Assoziation zeigen (Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Nitromethan usw.), und da die Anlagerung, wenn dies räumlich möglich ist, an der das Dipolmoment tragenden Gruppe erfolgen dürfte, so ist es nicht verwunderlich, wenn die zu dieser Gruppe — hier die $C=O$ -Gruppe — gehörige Frequenz Veränderungen erleidet. Daß sie nur gering sind, ist ebenfalls zu erwarten, da die Erfahrung gezeigt hat, daß diese „inneren Schwingungen“ selbst von der restlichen Konfiguration des eigenen Moleküles fast unabhängig sind. Weitergehende Schlüsse zu ziehen erscheint beim jetzigen Stand der Erfahrung wohl noch verfrüht.

Ähnlich wie die Essigsäure verhält sich die Benzoesäure, nur liegen die Umstände hier insofern ungünstiger, als das Ramanspektrum der reinen Substanz nicht bekannt ist. Wieder ist es insbesondere die zur $C=O$ -Bindung gehörige Frequenz 1648, die deutliche Werteveränderungen erleidet und in Benzollösung, in der Benzoesäure bekanntlich Doppelmoleküle bildet, die kleinsten Zahlen aufweist. In Äther liegt die Frequenz dagegen so hoch, wie sie sonst in den Estern der organischen Säuren zu liegen pflegt; an eine wirkliche Veresterung, die sämtliche Moleküle betreffen müßte, wenn die zugehörige Frequenz nur einfach ist, kann nicht gedacht werden, obwohl eine solche insbesondere in der Alkohollösung in ganz geringem Grade vorhanden sein dürfte. Bei einer nur teilweisen Veresterung ist eine Aufspaltung der $C=O$ -Frequenz zu erwarten, denn den Säuren entsprechen, wie die Erfahrung zeigte, Werte um 1670, den Estern Werte um 1720. Ähnlich zeigt, wie wir demnächst an anderer Stelle näher ausführen werden, z. B. Azetessigester der in den beiden tautomeren Formen $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$ (Ketoform) und $CH_3-COH=CH-COOC_2H_5$ (Enolform) vorkommt, außer der $C=C$ -Frequenz 1632 noch die zwei $C=O$ -Frequenzen bei 1714 und 1740 als Zeichen dafür, daß die $C=O$ -Gruppe auf

zwei verschiedene Arten im Molekül eingebaut ist.

Im Gegensatz zu den Aussagen der Tab. V und VI sind die Ergebnisse der Tab. VII wieder durchwegs negativ. Obwohl man es bei Methylazetat + Chloroform, Azeton + Chloroform, Nitrobenzol + Tetrachlorkohlenstoff mit Gemischen zu tun hat, deren Abweichungen¹⁾ vom Raoult'schen Gesetz auf Assoziation zu Mischmolekülen schließen lassen, sind in den Ramanspektren keinerlei Andeutungen für eine Veränderung der Schwingungsbedingungen zu finden; die einzige größere Frequenzänderung — in Azeton 1192, in Azeton + Chloroform 1208 — ist dadurch erklärt, daß (vgl. Tab. II) Chloroform an dieser Stelle eine Eigenfrequenz besitzt. Auch die Mischung Nitromethan mit Methylalkohol zeigt abgesehen vom Fehlen einer wenig intensiven Frequenz nur die völlig ungestörte Superposition der Spektren der beiden Komponenten, obwohl Eucken und Meyer (l. c.) auch für das mit starkem Dipolmoment behaftete Nitromethan das Vorhandensein von Doppelmolekülen wahrscheinlich gemacht haben.

Zusammenfassend läßt sich etwa das folgende sagen: Die Ramanaufnahmen an 15 binären Flüssigkeitsgemischen zeigen, daß innerhalb der Versuchsgenauigkeit das Mischspektrum im allgemeinen eine Superposition der Spektren der beteiligten Komponenten A und B darstellt. Insbesondere bleibt diese Superposition ungestört in Fällen, bei denen anderweitige Erfahrung das Zusammentreten von Molekülen der Art A mit solchen der Art B zu locker gebundenen Mischmolekülen $A+B$ erwiesen hat. Nur in einigen Fällen (Karbonsäuren), bei denen erfahrungsgemäß Doppelmolekülbildung $A+A$ in der reinen Substanz vorliegt, tritt beim Mischen eine schwache aber deutliche Veränderung der zur $C=O$ -Bindung gehörigen Frequenz auf; d. i. die Frequenz jener Gruppe des Moleküles, die das stärkste Dipolmoment besitzt und die wahrscheinlich vorwiegend die Anlagerungsstelle für das zweite Molekül ist. In diesem Fall dürften die zwischenmolekularen Kräfte und damit die Möglichkeiten zur Beeinflussung der für die Ramanfrequenz maßgebenden Verhältnisse wesentlich größere sein, anderenfalls könnte man die Existenz von Doppelmolekülen nicht noch im Dampfzustande nachweisen. — Angesichts der noch wenig gesicherten experimentellen Grundlagen dürfen diese Ergebnisse nicht als endgültige angesehen werden; nur eine systematische Untersuchung unter gleichzeitiger Erhöhung der Versuchsgenauigkeit kann zu einer sicheren Be-

1) Vgl. R. Kremann, Sammlung chemischer und chemisch technischer Vorträge, Bd. 23, 102 ff, 1917 und die dort angegebene Literatur.

antwortung des für die Deutung der Raman-spektren und für den Mechanismus der Assoziation gleich interessanten Fragenkomplexes führen.

Anhang.

Es bedeuten im folgenden: ϑ = Temperatur in Celsiusgraden, Sp = Spaltweite in mm, t = Expositionszeit in Stunden, ν = molares Mischungsverhältnis, I = Intensität, v.L. = verschobene Linien.

Nr. 1 Benzol + Chloroform ($C_6H_6 + CHCl_3$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Benzol (Kahlbaum pro anal.) über Na erhitzt, zweimal destilliert; Chloroform (Kahlbaum, pro anal.) über $CaCl_2$ getrocknet, zweimal dest. $\vartheta = 17^\circ$, $Sp = 0,05$, $t = 7$ St. Auf mittelstarkem kontinuierlichen Untergrund 51 v.L., davon eine ($I = 0$) nicht zugeordnet.

Nr. 2 Benzol + Essigsäure; ($C_6H_6 + CH_3COOH$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Benzol wie in Nr. 1, Essigsäure (Kahlbaum, pro anal.) einmal dest., dreimal umgefroren, zweimal dest. $\vartheta = 16^\circ$, $Sp = 0,05$, $t = 10\frac{1}{2}$ St. Auf mittlerem Untergrund 38 v.L., davon drei nicht zugeordnet.

Nr. 3 Benzol + Essigsäure; $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: wie in Nr. 2; $\vartheta = 68^\circ$, $Sp = 0,03$, $t = 18$ St. Auf starkem Untergrund 31 v.L., davon eine nicht zugeordnet.

Nr. 4 Benzol + Benzoesäure ($C_6H_6 + C_6H_5COOH$) $\nu = 1:0,064$; Vorbehandlung: Benzol s. o.; Benzoesäure (Kahlbaum, von bestimmter Verbrennungswärme) zweimal dest. $\vartheta = 35^\circ$, $Sp = 0,05$, $t = 10$ St. Auf mittlerem Untergrund 33 v.L., davon zwei ($I = \frac{1}{2}, 0$) nicht zugeordnet.

Nr. 5 Benzol + Benzoesäure $\nu = 1:0,281$; Vorbehandlung wie Nr. 4. $\vartheta = 75^\circ$, $Sp = 0,05$, $t = 2\frac{1}{2}$ St. Auf mittlerem Untergrund 32 v.L., davon vier ($I = 0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$) nicht zugeordnet.

Nr. 6 Chloroform + Äther ($CHCl_3 + C_2H_5OC_2H_5$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Chloroform wie Nr. 1; Äther: dest., Stehen über Na , dest.; $\vartheta = 17^\circ$, $Sp = 0,05$, $t = 9$ St. Auf starkem Untergrund 45 v.L., die alle zugeordnet werden konnten.

Nr. 7 Chloroform + Methylazetat ($CHCl_3 + CH_3COOCH_3$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Chloroform wie Nr. 1; Methylazetat („Kahlbaum“) über $CaCl_2$ getrocknet, zweimal dest. $\vartheta = 16^\circ$, $Sp = 0,05$, $t = 9$ St. Auf schwachem Untergrund 36 v.L., davon eine ($I = 0$), nicht zugeordnet.

Nr. 8 Chloroform + Azeton ($CHCl_3 + CH_3COCH_3$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Chloroform wie Nr. 1; Azeton: einmal fraktioniert. $\vartheta = 16^\circ$, $Sp = 0,05$, $t = 6$ St. Auf schwachem Untergrund 35 v.L., alle zugeordnet.

Nr. 9 Alkohol + Hexachloräthan ($C_2H_5OH + C_2Cl_6$) $\nu = 1:0,0716$; Vorbehand-

lung: C_2Cl_6 aus Alkohol umkristallisiert. $\vartheta = 65^\circ$, $Sp = 0,06$, $t = 4$ St. Auf mittlerem Untergrund 25 v.L.; davon eine ($I = 0$) nicht zugeordnet.

Nr. 10 Alkohol + Essigsäure ($C_2H_5OH + CH_3COOH$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Essigsäure wie in Nr. 2; Alkohol: fünfstündiges Kochen mit CaO , dest. $\vartheta = 17^\circ$, $Sp = 0,06$, $t = 16$ St. Auf mittelschwachem Untergrund 32 v.L., davon eine ($I = 0$) nicht zugeordnet.

Nr. 11 Alkohol + Benzoesäure ($C_2H_5OH + C_6H_5COOH$) $\nu = 1:0,113$; Vorbehandlung: wie in Nr. 10 und Nr. 4. $\vartheta = 19^\circ$, $Sp = 0,04$, $t = 8\frac{3}{4}$ St. Auf starkem Untergrund 37 v.L., davon zwei ($I = 0; \frac{1}{2}$) nicht zugeordnet.

Nr. 12 Äther + Essigsäure ($C_2H_5OC_2H_5 + CH_3COOH$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: wie in Nr. 6 und Nr. 2. $\vartheta = 18^\circ$, $Sp = 0,06$, $t = 15$ St. Auf mittelstarkem Untergrund 35 v.L.

Nr. 13 Äther + Hexachloräthan ($C_2H_5OC_2H_5 + C_2Cl_6$) $\nu = 1:0,16$; Vorbehandlung wie in Nr. 6 und Nr. 9; $\vartheta = 18^\circ$, $Sp = 0,06$, $t = 3$ St. Auf starkem Untergrund 29 v.L.

Nr. 14 Äther + Benzoesäure ($C_2H_5OC_2H_5 + C_6H_5COOH$) $\nu = 1:0,085$; Vorbehandlung wie in Nr. 6 und Nr. 4. $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0,04$ mm, $t = 11\frac{1}{2}$ St. Auf schwachem Untergrund 50 v.L., davon eine ($I = \frac{1}{2}$) nicht zugeordnet.

Nr. 15 Essigsäure + Wasser ($CH_3COOH + H_2O$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung wie in Nr. 2. $\vartheta = 16^\circ$, $Sp = 0,04$, $t = 20$ St. Auf mittlerem Untergrund 24 v.L., davon zwei ($I = 0; \frac{1}{4}$) nicht zugeordnet. Die $C = O$ -Frequenz $\nu' = 1676 \text{ cm}^{-1}$ der Essigsäure fällt in die Gegend der Wasserbanden. Möglicherweise existiert noch eine erhöhte Frequenz $\nu' = 1707 \text{ cm}^{-1}$.

Nr. 16 Nitromethan + Methylalkohol ($CH_3NO_2 + CH_3OH$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Nitromethan („Kahlbaum“) über $CaCl_2$ getrocknet, zweimal dest.; Methylalkohol (Kahlbaum pro anal.) 5 St. mit CaO gekocht, zweimal dest. $\vartheta = 16^\circ$, $Sp = 0,06$, $t = 9$ St. Auf mittlerem Untergrund 26 v.L., davon eine ($I = 0$) nicht zugeordnet.

Nr. 17 Nitrobenzol + Tetrachlorkohlenstoff ($C_6H_5NO_2 + CCl_4$) $\nu = 1:3$; Vorbehandlung: Nitrobenzol über $CaCl_2$ getrocknet, zweimal vakuumdest.; Tetrachlorkohlenstoff (Kahlbaum pro anal.) über $CaCl_2$ getrocknet, zweimal dest. $\vartheta = 16^\circ$, $Sp = 0,05$, $t = 9$ St. Schwache Gelbfärbung der Mischung, daher Unterexposition im violetten Teil. Kein Untergrund; 33 v.L., davon vier ($I = \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}$) nicht zugeordnet.

Graz, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 20. April 1930.

(Eingegangen 24. April 1930.)

Zur Frage der Restionen in der intermittierenden Glimmentladung.

(Auszug aus der Leipziger Dissertation.)

Von Alfred Justus Rothe.

Inhaltsangabe.

Einleitung. — Die Apparatur. a) Allgemeines; b) Grundschialtung; c) Die normale Durchführung der Messungen; d) Die Vakuumanlage. — Die Ergebnisse. a) Allgemeines Verhalten; b) Die Gasbeladung; c) Glühende Kathode; d) Photoeffekt. — Zusammenfassung. — Anhang. a) Allgemeines; b) Die Dreipunktschialtung; c) Das Röhrenpotentiometer; d) Die Gegenleitfähigkeit. — Literaturangaben.

Einleitung.

In zwei getrennten Untersuchungen haben Geffcken (1), sowie Mauz und Seeliger (2) die dynamische Zündspannung der intermittierenden Glimmentladung in Abhängigkeit von der Frequenz der Partialentladungen untersucht. Sie haben hierbei gefunden, daß diese maximale Spannungsdifferenz an der Glimmröhre bei kleiner werdenden zeitlichen Abständen der einzelnen Partialentladungen voneinander — d. h. mit wachsender Frequenz — abnimmt. Zur Erklärung dieser Erscheinung haben die genannten Autoren angenommen, daß nach dem Verlöschen einer jeden Partialentladung noch eine gewisse Ionenmenge, die sie als Restionen bezeichnen, in der Entladungsbahn übrig bliebe. Von dieser langsam verschwindenden Ionenmenge soll nun ein um so größerer Teil noch bei der Zündung der nächsten Partialentladung in der Gasstrecke vorhanden sein und zündspannungserniedrigend wirken können, je rascher die nächste Partialentladung dem Verlöschen der vorhergehenden folgt. Diese Restionenhypothese stellt eine recht einfache und zunächst sehr plausibel erscheinende Erklärung der verschiedenen Erscheinungen in der diskontinuierlichen Glimmentladung dar, und sie ist daher auch von anderen Autoren, z. B. Penning (3) und Haak (4) aufgegriffen worden.

Obwohl die skizzierte Restionenhypothese sich bisher als relativ fruchtbar erwiesen hat, stehen ihr wesentliche Bedenken gegenüber. Selbst wenn man von der (sicherlich auch nicht zu vernachlässigenden) Wirkung der Rekombination absieht, ergibt nämlich eine überschlägliche Rechnung auf Grund der bekannten Werte der Ionenbeweglichkeiten ein Ergebnis, das mit der Restionenhypothese nicht in Einklang ist. Die Rechnung zeigt nämlich (wenn man für die Beweglichkeit des positiven Heliumions den Wert $k = 5,09$ cm/sec bei 760 mm Hg-Druck und einem Feld von 1 Volt/cm einsetzt (Tab. Roth-Scheel, S. 96), daß bei den in der Glimmentladung ge-

bräuchlichen Drucken von ca. 10 mm Hg und den von den genannten Autoren verwendeten Feldstärken (ca. 200 bis 400 Volt/cm) alle in einem Entladungsweg von 1 cm Länge vorhandenen freien Ionen sich z. B. bei 300 Volt/cm in einer Zeit

$$t = \frac{1}{5,09 \cdot \frac{760}{10} \cdot 300} = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$$

entladen haben müssen (Dällenbach [5]). D. h. in einer Zeit t , die bestimmt wesentlich kürzer als die geringste jemals zwischen zwei Partialentladungen der intermittierenden Glimmentladung gemessenen Zeit ist. Auf Grund dieser Tatsache erscheint es unmöglich, Erscheinungen, die sich sogar innerhalb von etwa 10^{-2} sec nach dem Verlöschen der letzten Partialentladung an der Zündspannung der nächsten Partialentladung bemerkbar machen, auf Restionen, die in der Entladungsstrecke dann noch übrig geblieben sein sollen, zurückzuführen¹⁾.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, diese offensichtliche Diskrepanz zu klären und zu entscheiden, ob sich eine völlige Verwerfung der Restionenhypothese notwendig macht, oder ob sich diese Hypothese bei einer gewissen Modifizierung in der einen oder anderen Form aufrechterhalten läßt. Um das Resultat vorauszunehmen, sei schon jetzt gesagt, daß eine weitere Aufrechterhaltung der Restionenhypothese auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen nicht nur möglich, sondern fast zwingend gegeben erscheint. Die tatsächlich wirksamen Restionen stellen aber — wie sich gezeigt hat — nicht etwa frei in der Entladungsbahn verbliebene Ladungsträger dar, sondern entstammen aus den bei der vorhergegangenen Partialentladung an der Kathode entstandenen elektrischen Doppelschichten. Diese Doppelschichten zerfallen während der Entladungspause langsam und geben dabei eine zeitlich verhältnismäßig langsam abklingende Menge von Ladungsträgern an den Entladungsraum ab. Aus der zündspannungserhöhenden Wirkung stabiler Doppelschichten und der ihr entgegengesetzten zündspannungserniedrigenden Wirkung der Ladungsträger, welche bei dem anfänglichen Zerfall der instabilen Elemente dieser Schichten in den Entladungsraum gelangen, erklärt sich leicht der gesamte Verlauf der dynamischen Zünd- und Löschspannungscharakteristik, welcher von den zuvor erwähnten Autoren gemessen wurde.

1) Dieser Einwand gegen die Restionenhypothese wurde von Herrn Jaffé gelegentlich eines Kolloquiumsvortrags des Herrn Geffcken gemacht.

Die Apparatur.

a) Allgemeines.

Die grundlegende Schaltung, welche bei allen Messungen an der intermittierenden Glimmentladung Verwendung findet, ist die des Glimmgenerators (Hittorf [6], s. Fig. 1).

Die Glimmröhre Gl mit einem parallel geschalteten Kondensator C liegt in Reihe mit einem

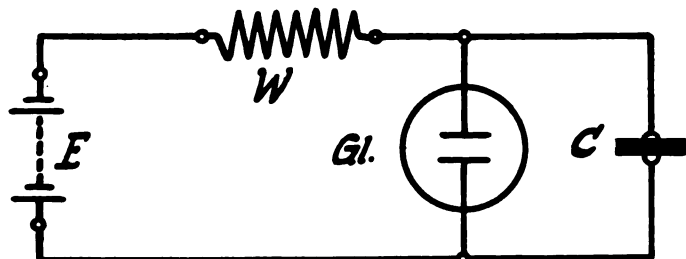


Fig. 1. Glimmgenerator.

hochohmigen Widerstand W an einer Stromquelle E , deren Spannung das Zündpotential der Entladungsröhre wesentlich übersteigt. Der Vorgang, welcher sich hierbei abspielt, ist dann folgender. Die Parallelkapazität ladet sich über den hohen Widerstand bis zu dem Zündpotential der Glimmröhre auf, die Glimmstrecke zündet, und der Kondensator wird nunmehr über die Entladungsbahn entladen, bis die Spannung an der Glimmröhre so weit abgenommen hat, daß kein selbständiger Strom zur Aufrechterhaltung einer Glimmentladung durch die Gasstrecke fließen kann. Bei diesem Spannungswert verlischt die Glimmentladung, und es beginnt nunmehr eine neue Ladeperiode. Durch geeignete Wahl der Parallelkapazität und durch Veränderung des Vorschaltwiderstandes kann man die Frequenz dieses Vorganges von einigen Perioden in der Minute bis zu mehreren tausend Neuzündungen in der Sekunde steigern. Nach Geffcken und Richter (1) benutzt man als variablen Vorschaltwiderstand eine Glühkathodenröhre, deren Heizung variiert wird.

Die intermittierende Glimmentladung gestattet vor allem deshalb einen guten Einblick in das innere Wesen der Glimmvorgänge, weil sich durch die rasche Folge völlig sich gleichartig wiederholender periodischer Vorgänge konstante Verhältnisse ausbilden, und daher alle langsam verlaufenden Störungseinflüsse (z. B. Temperatur und Gasdruckänderungen, Gasbelastungen an den Elektroden usw.) ihren Einfluß auf die Messung weitgehend verlieren.

Die Untersuchungen an der diskontinuierlichen Glimmentladung erstreckten sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit im wesentlichen auf die Aufnahme der an der Glimmröhre auftretenden Maximal- und Minimalspannungen, sowie

des maximalen Glimmstromes, welcher die Entladungsstrecke durchfließt. Die Messungen wurden in Abhängigkeit von der Entladungsfrequenz aufgenommen. Zu Beginn der Arbeit wurden die verschiedensten Methoden, die sich zur Maximal- und Minimalspannungsmessung verwenden lassen bzw. hierzu schon benutzt worden sind, einer sorgfältigen Prüfung unterzogen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind im Anhang gesondert zusammengestellt. Da die vorliegenden Messungen in vielen Fällen die Bestimmung relativ hoher Spitzenspannungen erforderten, und Kompensationsbatterien von genügend hoher Belastbarkeit nicht zur Verfügung standen, wurde von der Verwendung der Nernstschen Kompensationsmethode (Penning [3]) Abstand genommen, und wieder auf die elektrostatische Meßmethode, die z. B. auch von Geffcken (1) benutzt worden ist, zurückgegriffen.

b) Die Grundsaltung.

Die Schaltung ist in der Fig. 2 wiedergegeben. An der negativen Seite der positiv geerdeten Hochspannungsakkumulatorenbatterie von 1000 Volt liegt die Vorschaltöhre $V.R.$ und ist mit der Glimmröhre Gl in Reihe geschaltet. Gitter und Anode der verwendeten Glühkathodenröhre sind miteinander verbunden, so daß bei einer Anodenspannung von 40 Volt bereits Sättigung erreicht ist. Da die maximal auftretenden Potentiale an der Glimmröhre etwa 450 Volt betragen und mit einer Spannung von 1000 Volt gearbeitet wird, liegen an der Vorschaltöhre mindestens 550 Volt. Man befindet sich also immer im Sättigungsgebiet und ist von Schwankungen der angelegten Spannung weitgehend unabhängig. Auf der positiven Seite der Versuchsanordnung liegen in Reihe mit der Glimmröhre das Telefon T und das Amperemeter I . Der Strommesser ist ein Millivoltmeter mit Fadenaufhängung und einer maximalen Stromempfindlichkeit von $2,49 \cdot 10^{-7}$ Amp/Skt., sein Meßbereich kann durch Parallelwiderstände bis zu $1,03 \cdot 10^{-5}$ Amp/Skt. erweitert werden. Parallel zu der Glimmstrecke ist ein Drehkondensator C , von 60—7100 cm stetig variabel, geschaltet. Außerdem liegt parallel zur Glimmröhre Gl über eine hochisolierte Wippe W und in Reihe mit einer Ventilröhre V das Elektrometer E , das für die Maximal- bzw. Minimalspannungsmessung diene. Das Ventil V ist ebenfalls eine Glühkathodenröhre, bei der jedoch zwecks extremer Isolation die Zuführungen für die Heizung auf der einen Seite, die miteinander kurz geschlossenen Anschlüsse für Gitter und Anode auf der anderen Seite angebracht sind. (Bei einer vorhergehenden Prüfung der Ventil-

röhre ergab sich unter der verwendeten Heizspannung von 2,5 Volt bei 10 Volt Anodenspannung bereits Sättigung, der Sättigungsstrom betrug $19,4 \cdot 10^{-5}$ Amp.) Das elektrostatische Voltmeter ist ein Multizellularelektrometer von Hartmann & Braun. Sein Meßbereich beträgt 20 bis 750 Volt, die Ablesegenauigkeit ist 1 Volt. Zeitweilig wurde an Stelle dieses Instrumentes auch ein Dolezaleksches Quadranten-elektrometer in Nadelschaltung verwendet. Mit

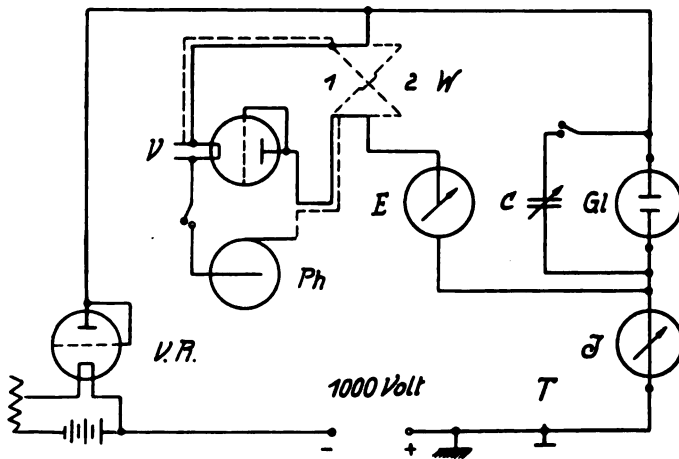


Fig. 2. Grundschialtung.

einer Quadrantenspannung von 4 Volt konnte auch in diesem Fall ein Spannungsbereich von 0—600 Volt erfaßt werden. Die Kapazität der Versuchsanordnung betrug etwa 100 cm.

Die beschriebene Reihenschaltung von Glühkathodenröhre und Elektrometer parallel zur Glimmröhre gestattet somit die Bestimmung der maximalen Spannungsdifferenz, welche während einer Partialentladung an der Glimmröhre auftritt, d. h. die Messung der dynamischen Zündspannung durchzuführen. Das Elektrometer ladet sich bei jeder Neuzündung über das Ventil V bis zu dem Spitzenpotential auf.

Um andererseits die dynamische Löschi-spannung zu messen, kann man eine analoge Versuchsanordnung verwenden. Es muß in diesem Fall dafür gesorgt werden, daß sich das Elektrometer E jeweils bis zu dem Minimumpotential einer jeden Partialentladung, aber nur bis zu diesem Spannungswert entladet. Eine entsprechende Abänderung der Schaltung erhält man zunächst dadurch, daß die Ventilröhre V umgeschaltet wird (Stellung 2 der Wippe W , der Stromweg gestrichelt in der Fig. 2 gezeichnet). Es liegt dann die Anode der Ventilröhre an der negativen Seite der Glimmstrecke, und das Elektrometer, welches sich zuvor in der Stellung 1 der Wippe W aufgeladen hatte, entladet sich jetzt über das Ventil V einmal bis zu dem niedrigsten

auftretenden Spannungswert an der Glimmstrecke. Durch stets unvermeidliche Isolationsverluste in der Versuchsanordnung ist außerdem die Möglichkeit gegeben, daß die Spannung am Elektrometer noch tiefer absinkt, und es würden dadurch Versuchsfehler in der Spannungsmessung entstehen. Es ist daher unumgänglich, daß man parallel zu der Ventilröhre V einen Überbrückungswiderstand schaltet, der diese Isolationsfehler auszugleichen vermag.

Ein solcher Überbrückungswiderstand hat jedoch den Nachteil, daß er die gewünschte Ventilwirkung der Glühkathodenröhre V zum Teil aufhebt, so daß an dem Elektrometer an Stelle des Minimumpotentials eine etwas über diesem Spannungswert liegende, mit der Frequenz der einzelnen Partialentladungen etwas schwankende Spannung am Elektrometer angezeigt wird, d. h. eine etwas zu hohe Minimalspannung gemessen wird. Dieser Fehler ist aber von keiner wesentlichen Bedeutung, denn in Wirklichkeit liegen die Verhältnisse so, daß man die Isolation des Elektrometers und damit den Widerstand der Ventilüberbrückung so hoch wählen kann, daß sein Einfluß sehr gering wird. Am günstigsten werden die Versuchsbedingungen, wenn man als Überbrückungswiderstand wiederum ein Ventil verwendet, da dieses dann nur in einer Richtung und unabhängig von der jeweiligen, stets schwankenden Spannung wirksam ist. Nach eingehenden Vorversuchen (vgl. Anhang) wurde als ein solches Gegenventil eine Vakuumphotozelle benutzt, die schon bei etwa 10 Volt einen Sättigungsstrom zeigte, und dessen absolute Größe sich ohne weiteres durch den Grad der Beleuchtung einstellen ließ. Dieser Sättigungsstrom kann als dauernd fließend angenommen werden, da stets die volle Differenz zwischen der an der Glimmstrecke liegenden Gleitspannung und dem an der Photozelle bestehenden minimalsten Spannungswerte liegt.

Die sich ergebende Schaltung ist ebenfalls aus der Fig. 2 zu ersehen. Die Photozelle Ph (sog. Maschenzelle der Firma Otto Preßler, Leipzig) liegt mit ihrer lichtelektrischen Schicht an der Anode und mit ihrem anodischen Platinnetz an der Glühkathode des Ventils V . Für die Beleuchtung der Photozelle diente eine Osramprojektionslampe, die Betriebsspannung für die Lichtquelle wurde einer 110 Volt Akkumulatorenbatterie entnommen. Die Photozelle ist auf Paraffin isoliert aufgestellt und befindet sich mit der Lampe in einem vollkommen lichtdichten Kasten. Es konnte deshalb mit einer genau definierten Stärke der Beleuchtung von 180 Lux für die Photozelle gerechnet werden. Bei der angegebenen Beleuchtungsstärke betrug der Sättigungsstrom etwa 10^{-8} Amp.

Das Verhältnis der beiden entgegengesetzt

gerichteten Sättigungsströme betrug etwa 1:1000. Es ist also eine gute Übereinstimmung des gemessenen mit dem wahren Minimalspannungswert zu erwarten. Die statische Prüfung der Anordnung mit bekannten Gleichstrompotentialen von einigen hundert Volt ergab zwischen dem gemessenen und dem wirklichen Wert eine Differenz von 1 Volt.

c) Die normale Durchführung der Messungen.

Die an der intermittierenden Glimmentladung zu untersuchenden Erscheinungen sind im wesentlichen von der Länge der Pausen zwischen zwei Partialentladungen abhängig, und es ist deshalb die Darstellung der Versuchsergebnisse als Funktion der Frequenz geeigneter, als die zunächst von Geffcken (1) benutzte Aufzeichnung der Meßergebnisse als Funktion der mittleren Stromstärke (d. h. als Funktion der Elektrizitätsmenge, welche durch die Summe der von den unter sich gleichen Partialentladungen in der Zeiteinheit durch die Glimmstrecke transportiert wird). Es wurde daher regelmäßig die Frequenz der Intermittenzen bestimmt. Hierzu diente, wie auf der Fig. 2 zu ersehen ist, das unmittelbar vor der Erdung der Versuchsanordnung eingeschaltete Telephon T . Hiermit wurden die Intermittenzen abgehört und mit einem durch Hochfrequenzüberlagerung erzeugten Ton bekannter Frequenz akustisch verglichen.

Die Aufnahme der verschiedenen Meßreihen wurde nun in folgender Weise vorgenommen. Nachdem die statische Zünd- und Löschspannung am Potentiometer bestimmt worden war, wurde die Glimmröhre an die Versuchsanordnung (Fig. 2) angeschlossen. Mit schwacher von Stufe zu Stufe gesteigerten Heizung beginnend wurde unter laufender Aufnahme von Stromstärke, Maximal- und Minimalspannung, sowie der Frequenz die ganze Charakteristik bis zu dem Punkte aufgenommen, wo die diskontinuierliche Glimmentladung abreißt und in die kontinuierliche Entladung übergeht. Damit war eine Versuchsreihe für einen bestimmten veränderlichen Parameter (Stärke des Magnetfeldes, Entgasungszustand der Kathode, Glühtemperatur der Kathode, Beleuchtung der Kathode) beendet.

Nach Einstellung eines neuen Heizstromwertes der Vorschaltöhre $V.R.$ (vgl. Fig. 2) wurde regelmäßig eine Minute mit den Ableseungen an den Instrumenten und der Frequenzbestimmung gewartet, um eine konstante Einstellung aller zeitlich veränderlichen Parameter zu erreichen. Alsdann wurde zunächst die Bestimmung der Entladungsfrequenz durchgeführt, dessen Schwebungen mit dem im Telephon T

hörbaren Ton zum Verschwinden gebracht wurde. Die Frequenzbestimmungen wurden deshalb vorgenommen, weil man dadurch eine noch nicht konstante Einstellung der intermittierenden Entladung durch ein Laufen des Tones feststellen konnte. Anschließend erfolgte die Ablesung des dynamischen Zündspannungswertes am Elektrometer E . Dann wurde zur Bestimmung der Minimalspannung die Ventilröhre V mit Hilfe der Wippe W umgeschaltet, und die Photozelle P ihr parallel gelegt. Da hierbei infolge der veränderten Anordnungskapazität eine Frequenzänderung unvermeidbar, folgte wieder zunächst eine neue Frequenzmessung und danach erst die Bestimmung der Minimalspannung. Die vier Messungen wurden für denselben Sättigungsstrom stets zweimal nacheinander aufgenommen. Hierauf wurde durch Vergrößerung der Heizung der Vorschaltöhre zum nächsten Meßpunkt übergegangen.

Wie bereits Haak (4) nachgewiesen hat, werden die Vorgänge innerhalb der Entladungspausen zwischen zwei Partialentladungen stark von der Größe des Stromes, welcher während der vorhergehenden Entladung die Glimmstrecke durchfließt, beeinflusst. Da die vorliegende Arbeit sich gerade mit dieser Frage speziell befaßt, wurde deshalb eine Versuchsanordnung zusammengestellt, die der Haakschen Anordnung zur Bestimmung des maximalen Glimmstromes analog ist, und diese Messungen nach Beendigung der obigen Versuchsreihen durchgeführt.

d) Die Vakuumanlage.

Für einen Teil der vorliegenden Untersuchungen machte sich die Zusammenstellung einer eigenen Vakuumapparatur notwendig. Da in den vorangehenden Abschnitten bereits die gesamte übrige Versuchsanordnung eingehend beschrieben wurde, seien im folgenden die hierüber erforderlichen Angaben kurz eingefügt.

Die benutzte Anlage bestand aus einer Pfeifferschen Stiefelpumpe in Verbindung mit einer Gaedeschen einstufigen Diffusionsluftpumpe. Die Druckmessungen erfolgten mit einem Vakuummeter nach McLeod, das genaue Ablesungen zwischen $\frac{1}{100}$ und 20 mm Hg erlaubte.

Die einzelnen Versuchsreihen, die mit variablen Gasverhältnissen durchgeführt wurden, wurden in Stickstoff aufgenommen. Das Gas wurde einer Stickstoffbombe entnommen und in ein Vorratsgefäß von ca. 1 Liter Inhalt geleitet, welches mit Hilfe eines Schliffes an die Vakuumapparatur angesetzt wurde. Der Stickstoff wurde dann durch eine Gasreinigungszelle, wie sie von G. Gehlhoff (7) zur Reindarstellung von Edelgasen angegeben worden ist, geleitet, bevor die Glimmröhre mit dem Gas bis zu dem jeweiligen

Versuchsvakuum gefüllt wurde. Um mit Wasserstoffzusätzen arbeiten zu können, war ein Palladiumröhrchen vorgesehen.

Die Ergebnisse.

a) Allgemeines Verhalten.

Läßt man bei einem Glimmgenerator, d. h. bei der Eingangs in ihrer Wirkung kurz beschriebenen Reihenschaltung eines hohen Widerstandes (Glühventil) mit einer Glimmröhre, der ein Kondensator parallel geschaltet ist, durch Erniedrigung des genannten Widerstandes die Zahl ν der sekundlichen Partialentladungen von etwa $\nu = 40$ Hertz bis zu $\nu = 1500$ Hertz steigen und bestimmt gleichzeitig die an der Glimmstrecke auftretenden Maximal- und Minimalspannungen, so ergibt sich das in der Fig. 3 wiedergegebene

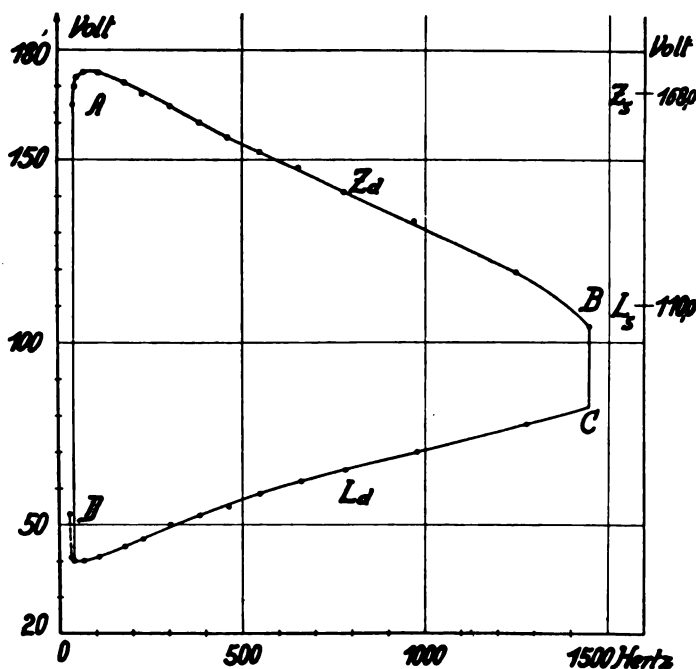


Fig. 3. Maximal- u. Minimalspannungscharakteristik.

Kurvenbild. Als Entladungsbahn diente bei diesem Versuch eine späterhin noch mehrfach verwendete und für diesen Versuch abgedunkelte Glimmröhre, in der sich ein ebener Kaliumspiegel von etwa 3 cm Durchmesser einem gleich großen engmaschigen Platinnetz in einem Abstand von 8 mm parallel gegenüberstanden. Die Gasfüllung war Helium unter 10 mm Hg Druck. Die Gesamtkapazität der Anordnung betrug bei dieser Versuchsreihe 1120 cm.

In Fig. 3 stellt die Kurve Z_d den Verlauf der dynamischen Zündspannung, d. h. der im Zustand der periodischen Intermittenzen gemessenen Maximalspannung und die Kurve L_d den

Verlauf der im gleichen Zustand gemessenen dynamischen Löschspannung in Abhängigkeit von der Frequenz dar. Die als feste Ordinatenwerte Z_s und L_s eingezeichneten Größen geben die mit der gleichen Glimmröhre statisch am Potentiometer gemessenen Zünd- und Löschspannungswerte wieder. Man ersieht, daß sich die dynamische Zündspannung zunächst mit wachsender Frequenz über den statischen Zündwert erhebt, um dann nach Überschreitung eines Maximums tief unter ihn herabzusinken. In dem Punkt B reißt die intermittierende Glimmentladung ab, und es stellt sich eine kontinuierliche Glimmentladung im Innern des Rohres ein. Auf der anderen Seite werden für die dynamische Löschspannung L_d bei niedriger Frequenz zunächst Spannungswerte gefunden, die tief unter der statischen Löschspannung L_s liegen. Mit wachsender Frequenz steigt die gemessene Kurvelangsam nach dem statischen Löschwert L_s an.

Für den Verlauf der Löschspannungscharakteristik L_d haben Penning (3) und Haak (4) eine befriedigende Erklärung angeben können, die darin besteht, daß mit der Minimalspannung nicht die eigentliche dynamische Löschspannung bestimmt wird. Die genannten Autoren nehmen an, daß nach dem Verlöschen der eigentlichen Partialentladung durch den Abbau der Raumladungen noch so viele Ladungsträger in der Glimmstrecke vorhanden sind, daß die Spannung am Kondensator noch um einen wesentlichen Betrag unter die eigentliche dynamische Löschspannung abzusinken vermag, bis der Abklingstrom kleiner als der Aufladestrom geworden ist. Es erscheint ohne weiteres verständlich, daß hierbei um so tiefer liegende Spannungswerte erreicht werden, je schwächer der Strom ist, der über den Widerstand nachfließt, d. h. je geringer die hiervon abhängige Frequenz der Partialentladungen ist. Ebenso ist es augenscheinlich, daß sich dieser Effekt mit steigender Stromstärke im Widerstand, d. h. mit

wachsender Frequenz immer mehr verliert, und die dynamische Löschspannung von einem Minimum zu steigen beginnt. Das scheinbare Ansteigen der dynamischen Löschspannung bei ganz niedrigen Frequenzen nach Überschreitung des Minimums erklärt sich zwanglos aus dem Arbeiten der Meßordnung, welche bei derart schwachen Strömen versagt. Man kann also vorläufig ohne weiteres mit Haak annehmen, daß für die Frequenz Null ein minimaler Spannungswert der Löschspannung erreicht wird, dessen absolute Größe lediglich von der zu entladenden Kapazität und dem Umfang der insgesamt abgebauten Raumladungen abhängt.

Gegen die Anwendung der Penning-Haak-schen Hypothese zur Erklärung des Verlaufs der scheinbaren Löscharakteristik bestehen auf Grund der in der Einleitung ausgeführten Überlegungen betreffs der Zerfallsgeschwindigkeit der Raumladungen keine grundsätzlichen Bedenken. Es muß auch bei beliebig raschem Abklingen des Nachstromes, der dem eigentlichen Löschvorgang folgt, stets ein Zeitpunkt bestehen, bis zu dem der abklingende Nachstrom auf die Stärke des Aufladestromes, welcher über den Widerstand zufließt, abgesunken ist. Immerhin ist es merkwürdig, daß durch den Abbau der Raumladungen nach dem Verlöschen der Glimmentladung noch so viele Ladungsträger zur Verfügung stehen sollen, daß eine Kapazität von 1000 cm um 40–60 Volt und mehr unter den eigentlichen Löschspannungswert entladen werden kann.

Anders wie mit der Minimalspannungscharakteristik verhält es sich mit der dynamischen Zündspannungscharakteristik. Hier liegt kein Grund vor, einen Unterschied zwischen wirklicher Zündspannung und gemessener Maximalspannung anzunehmen. Denn vor allem liegen zwischen dem Verlöschen der vorhergehenden und dem Zünden der nächsten Partialentladung lange und genau bekannte Zeiträume. Zeiträume, welche von etwa der Größenordnung 10^{-2} – 10^{-3} sec sind gegen über den Zeiten von 10^{-5} sec, welche eingangs für die maximale Lebensdauer der Restionen in der Entladungsbahn berechnet worden sind. Man muß deshalb das Hinübergreifen irgendwelcher Ionisationseinflüsse von der vorhergehenden bis in die nächste Partialentladung auf Grund dieser Überlegung zunächst für sehr unwahrscheinlich halten. Es würde viel näher liegen, für die offenbar relativ trägen Erscheinungen, welche den mit der Kürze der Entladungspause wachsenden zündungsspannungserniedrigenden Einfluß ausüben, Druck- oder Temperaturdifferenzen in der Entladungsbahn, bzw. an den Elektroden, Entmischungsvorgänge im Gas oder dgl. verantwortlich zu machen.

Um eine klare Entscheidung darüber zu gewinnen, ob und inwieweit die Abhängigkeit zwischen der Länge der Entladungspausen und der Zündspannungserniedrigung durch die Ionisationsvorgänge bedingt ist, wurde ein Mittel zur Beeinflussung der Entladung gewählt, welches bestimmt ausschließlich auf die Ladungsträger zu wirken vermag, das transversale Magnetfeld.

Bekanntlich bewegen sich die Elektronen in einem solchen Magnetfeld nicht mehr gradlinig und im Mittel in Richtung der elektrischen Feldkraft, sondern ihre Bahnen werden zu Zykloiden gebogen. Die Stoßzahl eines Elektrons in der

Feldrichtung auf 1 cm Weg wird dadurch vergrößert, die zwischen zwei Stößen im Feld gewonnene Energie verkleinert, dies muß wie eine Erhöhung des Druckes wirken, d. h. ein Ansteigen der Zündspannung verursachen. Entsprechende Erscheinungen sind bereits von anderer Seite mehrfach festgestellt worden (E. Meyer [8]), und es hat sich speziell bei der intermittierenden Glimmentladung ein Auseinanderwandern von Zünd- und Löschspannung ergeben. Drei Kurven dieser Art, von denen die erste ohne angelegtes magnetisches Feld, die zweite mit einem angelegten Transversalfeld von 880 Gauß, und die

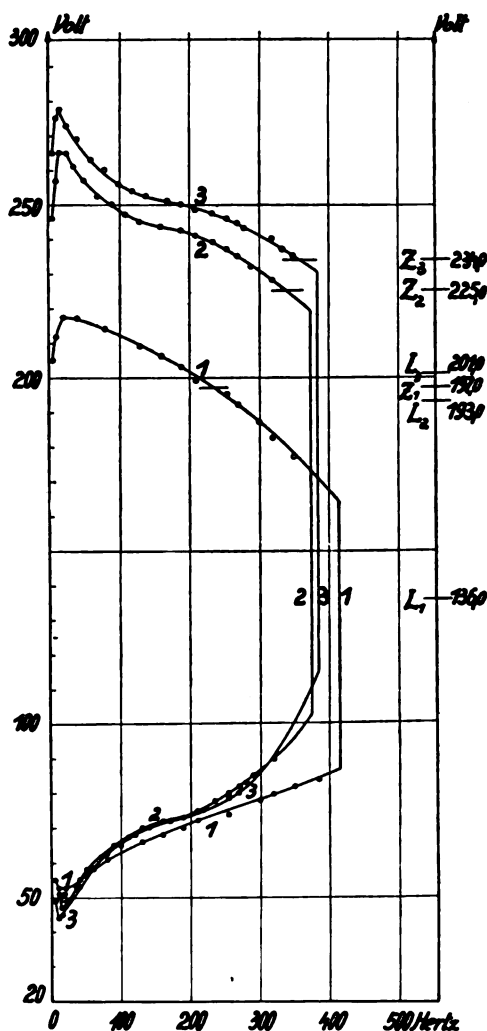


Fig. 4. Maximal- u. Minimalspannungscharakteristiken im transversalen Magnetfeld.

1. $\mathfrak{H} = 0$ Gauß. 2. $\mathfrak{H} = 880$ Gauß. 3. $\mathfrak{H} = 1000$ Gauß.

dritte mit einem in gleicher Weise angelegten Feld von 1000 Gauß aufgenommen sind, zeigt die Fig. 4. Als Entladungsstrecke diente bei diesem Versuch eine Glimmröhre mit kreisrunden Molybdänelektroden von 3 und 1 cm Durch-

messer, die sich in einem Abstand von 8 mm in einer Helumatmosphäre von 10 mm Hg Druck parallel gegenüberstanden. Die Kapazität der Anordnung betrug 2100 cm.

In der gleichen Weise sind auch die Untersuchungen an der zuvor beschriebenen Kalium-Glimmröhre in einem transversalen Magnetfeld

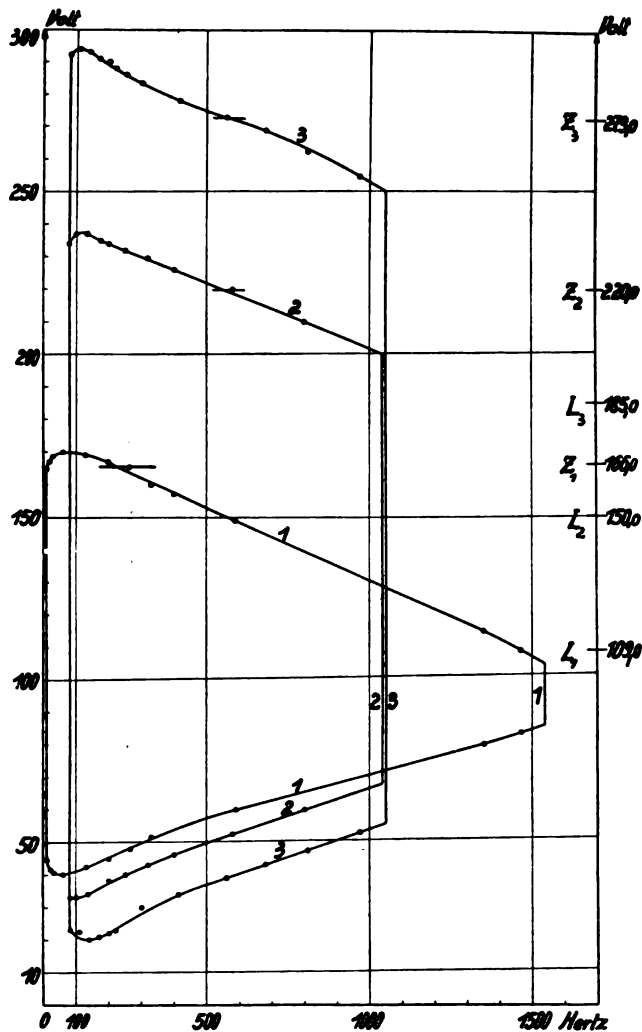


Fig. 5. Maximal- u. Minimalspannungscharakteristiken im transversalen Magnetfeld.

1. $\mathfrak{H} = 0$ Gauß. 2. $\mathfrak{H} = 1000$ Gauß. 3. $\mathfrak{H} = 1600$ Gauß.

von 0, 1000 und 1600 Gauß durchgeführt worden (Fig. 5). Sie zeigen besonders deutlich das Auseinanderwandern von Zünd- und Löschspannung. Diese Glimmstrecke wurde für diesen Versuch natürlich gut abgedunkelt, um eine Elektronenemission des Kalium zu verhindern, die Gesamtkapazität der Anordnung betrug 1120 cm.

Aus der Verschiebung der Zündcharakteristik nach höheren Spannungen mit wachsender Stärke des angelegten Magnetfeldes lassen sich

zunächst noch keine Schlüsse irgendwelcher Art für die Zündspannungserniedrigung maßgebenden Faktoren ziehen.

Es ist zunächst ohne weiteres verständlich, daß sich die gemessene Löschspannungscharakteristik mit wachsendem transversalen Magnetfeld nach tieferen Spannungswerten verschiebt, da mit ansteigender Zündcharakteristik die innerhalb einer Partialentladung transportierte Elektrizitätsmenge und damit die Zahl der insgesamt in der Entladungsstrecke wirksamen Ladungsträger wächst. Haak (4) hat nun gezeigt, daß das Minimum der gemessenen dynamischen Löschspannungscharakteristik (d. h. wenn man mit Penning und Haak die Restionenhypothese zur Erklärung des Verlaufs der Minimalspannungscharakteristik heranzieht — das Maximum des Nachstromes, der nach dem Verlöschen der eigentlichen Entladung noch durch die Glimmstrecke fließt —) mit dem Maximum der maximalen Glimmströme zusammenfällt. Wenn die Penning-Haaksche Erklärung richtig ist, so müßten auch die maximalen Glimmströme mit der Stärke des angelegten transversalen Magnetfeldes wachsen. Dies ist auch in der Tat der Fall, wie aus Fig. 6 hervorgeht.

Bezüglich der dynamischen Zündspannung ist folgendes auffällig. Während bei Abschalten des Magnetfeldes die dynamische Zündspannungscharakteristik sich um verhältnismäßig geringe Beträge über den statischen Zündwert erhebt, um dann in einem breiten Frequenzbereich ziemlich steil abzusinken (Kurve 1, Fig. 4), steigt sie bei Anlegen eines Feldes von 880 bzw. 1000 Gauß (Kurve 2, und 3, Fig. 4) sehr erheblich über die statische Zündspannung und sinkt in einem engeren Frequenzbereich und mit geringerem Neigungswinkel ab (vgl. auch Fig. 5, Kurve 1—3). Nach den Ausführungen von Geffcken (1) ist das Zustandekommen der Zündcharakteristik (Kurve 3, Fig. 7) in der Addition zweier gedachter Kurven zu sehen. Von diesen beiden Kurven steigt die eine (Kurve 1, Fig. 7) von dem statischen Zündspannungswert Z_0 (Frequenz 0) aus zunächst steil an und nimmt dann langsamer mit wachsender Frequenz zu und ist durch die Ausbildung zündspannungserhöhender Gasbeladung auf der Kathode bedingt. Die andere Kurve (Kurve 2, Fig. 7) sinkt mit wachsender Frequenz ab und umfaßt die zündspannungserniedrigenden Einflüsse.

Nach unseren Versuchsergebnissen zu schließen würde dies bedeuten, daß die Krümmung derjenigen gedachten Kurve, die die zündspannungserniedrigenden Wirkungen umfaßt (Kurve 2, Fig. 7), mit wachsendem magnetischen Feld geringer wird. Das heißt, während durch Anlegen des magnetischen Feldes alle anderen Faktoren,

von denen ein Einfluß auf die dynamische Zündcharakteristik erwartet werden könnte, d. h. die insgesamt bei jeder Partialentladung durch die Entladungsstrecke gehende Elektrizitätsmenge

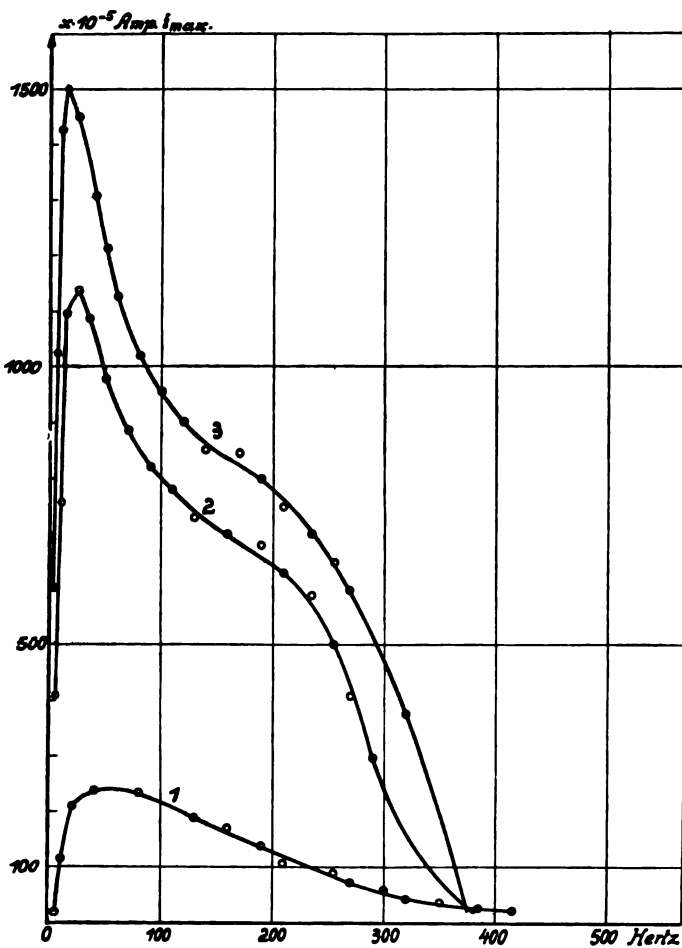


Fig. 6. Maximale Glimmströme im transversalen Magnetfeld.

1. $\mathfrak{H} = 0$ Gauß. 2. $\mathfrak{H} = 880$ Gauß. 3. $\mathfrak{H} = 1000$ Gauß.

und damit (bei gleicher Frequenz, d. h. bei praktisch gleicher Dauer der Entladungspausen) auch die erzeugten Temperaturen, Druckdifferenzen, Raumladungen, Gasbeladungen an den Elektroden u. dgl. wachsen, nehmen die zündspannungserniedrigenden Wirkungen ab. Da aber nur bewegte Ladungsträger von dem magnetischen Feld beeinflusst werden können, führt diese Feststellung fast zwingend zu der eingangs erwähnten Restionenhypothese zurück, d. h. man ist gezwungen, als Grund für die Zündspannungserniedrigung das Vorhandensein von Ladungsträgern, die noch aus der vorhergehenden Partialentladung stammen, innerhalb der Entladungsbahn anzunehmen.

Um das offensichtliche Abnehmen der zündspannungserniedrigenden Wirkungen mit der Stärke

des angelegten transversalen Magnetfeldes noch eingehender zu prüfen, wurden gesonderte Versuchsreihen angesetzt. Bei diesen wurde davon ausgegangen, daß der statischen Zündspannung insofern ein ausgezeichnete Wert beigelegt werden kann, als sie demjenigen Zündwert entspricht, bei dem der Zündverzug unendlich groß wird (F. Tank u. K. Graf [9]), bei dem also das überhaupt erreichbare Minimum an Ionen in der Entladungsstrecke unter normalen Verhältnissen noch zu einer Zündung zu führen vermag. Wenn sich also im Verlauf der Maximalspannungscharakteristik dieser Zündwert einstellt, so kann man voraussetzen, daß damit ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen den zündspannungserhöhenden (oder — wie man es vom Standpunkt der dynamischen Charakteristikaufnahme auch auffassen könnte — zündverzugserhöhenden) und den zündspannungserniedrigenden Einflüssen verbunden ist. Zeichnet man nun in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ diejenige Frequenz auf, bei der sich jeweils die dynamische Zündspannung Z_d auf dem gleichen Wert wie die statische Zündspannung Z_s einstellt, so erhält man die Kurve 1 in der Fig. 8. Man ersieht aus dieser Darstellung, daß diese Kurve mit wachsender Stärke des Magnetfeldes ansteigt, um sich dann einem Maximalwert mehr oder minder asymptotisch zu nähern. Es ist also ganz offensichtlich, daß sich der gesamte Gleichgewichtszustand nach immer kürzeren Entladungspausen (= wachsender Frequenz) verschiebt. Da eine solche Verschiebung auch durch ein mit dem Magnetfeld an Steilheit zunehmenden Ansteigen derjenigen (gedachten) Kurve hervorgerufen sein könnte, welche den Verlauf der zündspannungserhöhenden Wirkungen wiedergibt, wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, bei der durch entsprechende Veränderung des Parallelkondensators C (vgl. Fig. 1) das Produkt $(Z-L)C$, und damit die bei einer jeden Partialentladung durch die Entladungsstrecke fließende Elektrizitätsmenge konstant gehalten wurde. Das Resultat dieser Messung zeigt die Kurve 2 in der Fig. 8. Auch hier steigt die kritische Frequenz, bei der die dynamische Zündspannung Z_d dem statischen Zündspannungswert Z_s gleich wird, mit der Stärke des angelegten magnetischen Feldes an. Da die Elektrizitätsmenge, die während der einzelnen Partialentladungen durch die Entladungsbahn transportiert wird, diejenige Größe ist, welche nach der bisherigen allgemeinen Ansicht und wohl auch mit größter Wahrscheinlichkeit für

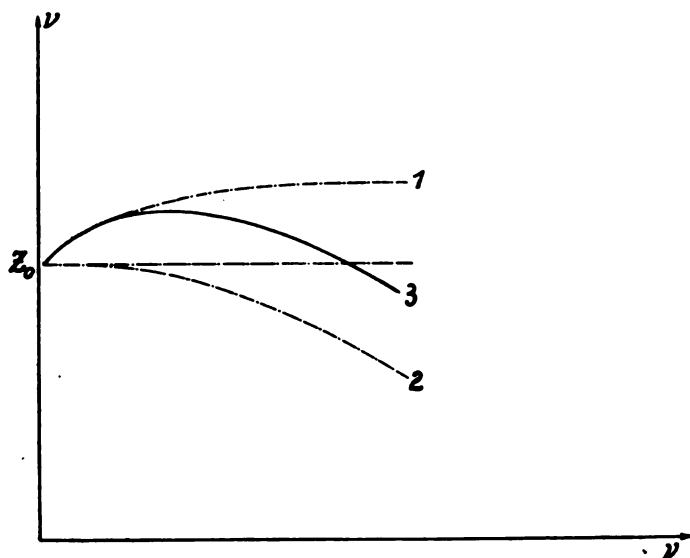


Fig. 7.

alle zündspannungserhöhenden Wirkungen in erster Linie maßgebend sein dürfte, und diese Größe völlig konstant gehalten wurde, gewinnt man also mit der beschriebenen Kurve 2 (Fig. 8) einen unmittelbaren Überblick über den Einfluß, welchen das Magnetfeld auf die zündspannungserniedrigenden Wirkungen ausübt. Einen ähnlichen Einblick gewährt eine dritte Versuchsreihe (Kurve 3, Fig. 8), bei der durch entsprechende Veränderung der Parallelkapazität C die Frequenz konstant gehalten wurde, und die sich hierbei jeweils ergebende Differenz zwischen der

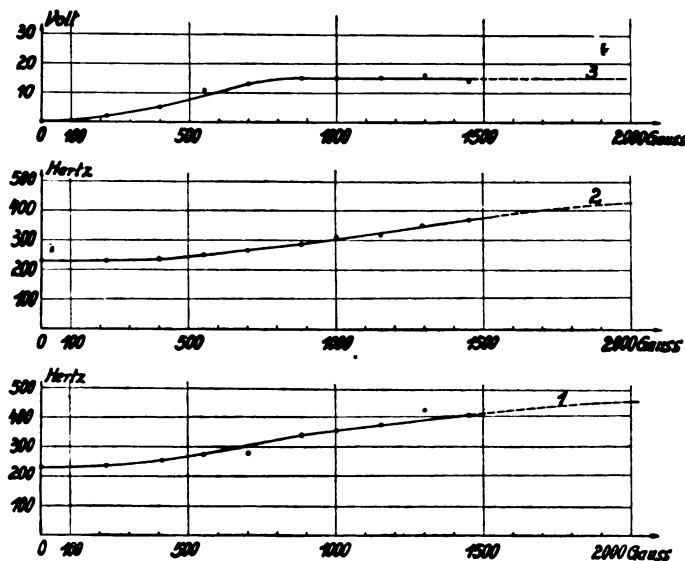


Fig. 8.

1. Kritische Frequenzen für $Z_d = Z_s = f(\xi)$.
2. Kritische Frequenzen für $(Z-L)$. $C = \text{const.} = f(\xi)$.
3. $Z_d - Z_s = f(\xi)$.

Maximalspannung Z_d und der statischen Zündspannung Z_s in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten Magnetfeldes aufgezeichnet ist. Die Differenz nimmt anfangs zu und erreicht bei einer Feldstärke von 1000 Gauß einen konstanten Wert. Wir kommen somit zu dem folgenden Resultat:

1. Die zündspannungserniedrigenden Wirkungen wachsen mit kürzer werdenden Entladungspausen.

2. Die zündspannungserniedrigenden Wirkungen nehmen mit dem Ansteigen der Stärke eines transversalen Magnetfeldes sehr rasch ab, so daß unter sonst gleichen Umständen erst bei sehr viel kürzeren Entladungspausen der gleiche Zustand erreicht wird.

Hieraus kann nur der Schluß gezogen werden, daß die mit kürzer werdenden Entladungspausen wachsende Zündspannungserniedrigung tatsächlich durch freie

Ladungsträger in der Entladungsbahn hervorgerufen wird. Diese freien Ladungsträger müssen — gemäß der in der Einleitung dargestellten Restionenhypothese — in irgendeiner Form aus der vorhergehenden Entladung stammen, und ihre Menge muß zeitlich abklingen, so daß nach einer kurzen Entladungspause eine wesentliche höhere Konzentration von Ladungsträgern in der Glimmstrecke vorhanden ist, als nach einer relativ langen Zündpause.

Es gilt nun eine andere Modifizierung der Restionenhypothese zu finden, durch welche diese auch gegenüber den anfänglich erhobenen Bedenken bezüglich unwahrscheinlich langen Zeiten, nach denen solche Restionen noch in der Entladungsbahn vorhanden zu sein scheinen, aufrecht erhalten werden kann. Der Weg hierzu fand sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es in der Glimmentladung bekanntlich sehr häufig zur Bildung von elektrischen Doppelschichten an der Kathode kommt (Seeliger [10]). Solche Doppelschichten bilden sich zunächst durch Anlagerung von Fremdatomen an der Kathodenoberfläche aus, welche einerseits aus dem Innern des Metallverbandes an die Oberfläche diffundieren und andererseits von außen aus dem Gasraum auf die Kathodenoberfläche auftreffen und dort zunächst durch atomare Kräfte festgehalten werden. Nach Seeliger (11) ist es überhaupt sehr fraglich, ob man in der Glimmentladung mit wirklich reinen, d. h. physikalisch und chemisch gegen das Metallinnere unveränderten Oberflächenarbeiten kann, da man die Aktivität der Gase

gegen die Metalle berücksichtigen muß. Zum mindesten handelt es sich in diesem Fall um eine dauernde Neubildung und Zerfall der Doppelschichten an der negativen Elektrode, die letzten Endes ihren Grund in einer Änderung der Sekundärstrahlungsfähigkeit der Kathode hat (See-liger [10]).

Des weiteren stellen solche elektrischen Doppelschichten eine Oberflächenladung dar, welche durch die influenzierende Wirkung der Unterlage hervorgerufen wird, und welche positiv oder negativ sein kann, entsprechend der Elektroaffinität der Gasbeladung der Kathode.

Wir müssen bei der intermittierenden Glimmentladung eine analoge Erscheinung annehmen, die bereits von anderen Autoren, wie von Baeyer und Gehrts (12), Hughes (13) und von Baeyer und Tool (14), bei ihren Versuchen zur Vermeidung von Komplikationen durch Oberflächenschichten an den Elektroden beobachtet worden ist. Von Baeyer und Gehrts (12) konnten feststellen, daß die wahren Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrisch ausgelöster Elektronen sehr stark abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode sind, wenn sie durch Behandlung ihrer Elektrode als Kathode bei einer Entladung unter niedrigen Drucken durch Zerstäuben von der Außenschicht befreien. Unter Benutzung solcher Oberflächen fanden v. Baeyer und Gehrts (12), daß man Energien bis zu 6,3 Volt erhalten könne, welche sie als die wahre Energie der Emission aus dem Molekül betrachten. Durch ähnliche Versuche kommt Hughes (13) zu dem Ergebnis, daß die Verwendung der Elektrode als Kathode oder Anode nur die Bildung einer beschleunigenden (oder zuweilen einer verzögernden) Schicht auf der Elektrode zur Folge hat. Die Ladungsträger, die während der Entladung zur Platte und von ihr fortwandern, sollen dabei Anlaß zu geladenen Schichten auf der Oberfläche geben. Dieses Ergebnis ist durch die Untersuchungen von Baeyer und Tool (14) bestätigt worden. Diese Forscher arbeiteten unter verfeinerteren Versuchsbedingungen als wie von Baeyer und Gehrts (12) und konnten das maximale Emissionsvermögen der Platte bis auf 30 Volt steigern.

Die Lebensdauer der Doppelschichten kann dabei verhältnismäßig lang sein (bis zu mehreren Minuten). Bei ihrem Zerfall senden sie Ionen und Elektronen in den Entladungsraum aus, von denen die letztgenannten bei einer entsprechend hohen Spannung an der Glimmstrecke — wie sie bei der intermittierenden Glimmentladung tatsächlich besteht — fraglos zur Stoßionisation und damit zu einem entsprechend vorbereitenden Aufbau des Kathodenfalles fähig sind. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß der Zerfall der Doppelschichten

gerade in den allerersten, unmittelbar dem Verlöschen der Glimmentladung folgenden Zeiträumen von 0,001—0,1 sec am stärksten vor sich geht und dabei nach einer gewissen Funktion zeitlich abklingt. Setzen wir also voraus, daß es bei jedem Glimmstromstoß, welcher die Entladungsbahn durchfließt, zur Bildung von Doppelschichten an der Kathode kommt, die nach dem Verlöschen der Entladung — wenigstens teilweise — sehr rasch zerfallen und dabei einen zeitlich verhältnismäßig langsam abklingenden Strom von Ladungsträgern an den Entladungsraum abgeben, so sind wir unter vollständiger Aufrechterhaltung der Restionenhypothese nicht mehr gezwungen anzunehmen, daß sich freie Ladungsträger über unwahrscheinlich lange Zeiten in der Entladungsstrecke halten.

Setzen wir die beschriebene Doppelschichtenbildung voraus, so können wir bei ihrer bekannten Langlebigkeit des weiteren mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der zunächst stattfindende rasch abklingende Zerfall nicht die ganze Schicht erfaßt, sondern nur ihre mehr oder minder unstillen Teile berührt, also daß der Zerfall mit einer Stabilisierung der Schichten verbunden ist, welche dann selbst erst in den hierfür beobachteten Zeiten von Sekunden und Minuten endgültig zerstört werden. Hierdurch würden wir ein weiteres wichtiges Resultat gewinnen. Bekanntlich rufen stabile Doppelschichten in der Glimmentladung eine Erhöhung der Zündspannung hervor, und bekanntlich ist die Doppelschichtenbildung um so intensiver, je stärker die vorhergehende Entladung war. Infolgedessen können wir in den Doppelschichten die zündspannungserhöhenden, in ihrer anfänglichen, mit einer Emission von Ladungsträgern verbundenen Stabilisierung die zündspannungsniedrigenden Wirkungen sehen. Aus der Zusammenwirkung von beiden können wir dann tatsächlich, durch Effekte, die aus ein und derselben Ursache entspringen, den ganzen Verlauf der Zündcharakteristik verständlich erscheinen lassen.

Die obigen Ausführungen sind natürlich zunächst nur als Arbeitshypothese zu werten. Da es bisher keine Mittel gibt, um Doppelschichten an der Kathode einer Glimmentladungsstrecke unmittelbar festzustellen, konnten zur Prüfung und Erhärtung dieser Arbeitshypothese nur indirekte Beweismittel herangezogen werden. Es gibt jedoch eine Reihe von Mitteln, mit denen man auf die Bildung bzw. den beschleunigten Zerfall von Doppelschichten einzuwirken vermag. Es wurden daher in den folgenden Untersuchungen diese Mittel systematisch angewendet und festgestellt, ob und inwieweit die hierbei gewonnenen Resultate mit denjenigen übereinstimmen, die auf Grund der eben besprochenen Hypothese zu

erwarten gewesen wären. Soweit bei diesen verschiedenartigen Untersuchungen nicht offensichtliche Verschleierungen durch störende Nebeneffekte auftraten, war der Erfolg offenbar positiv.

Zunächst ist die Doppelschichtenbildung bekanntlich weitgehend von der Gasbeladung der Kathode abhängig. Je stärker diese Gasbeladung ist, um so stabilere Doppelschichten vermögen sich an der Kathode auszubilden. Infolgedessen ist mit zunehmender Entgasung der Kathode ein beschleunigter Zerfall der Doppelschichten und damit eine Erniedrigung der absoluten Zünd- und Löschspannungswerte zu erwarten. Ferner tritt mit steigender Kathodentemperatur eine rapide Zerstörung der Doppelschichten auf. Dieser überlagern sich jedoch als verschleiende Effekte einerseits die beginnende Elektronenemission der Kathode, welche die Emission von Ladungsträgern aus den Doppelschichten weit überwiegt, sowie andererseits Dichteänderungen in der Gasstrecke durch die erhöhte Kathodentemperatur. Schließlich dürfte ein beschleunigter Abbau der Doppelschichten an einer lichtelektrischen Kathode zu erwarten sein, wenn man diese beleuchtet. Dieser Versuch sollte die saubersten Resultate ergeben, da außer der Beleuchtung der Kathode keinerlei Eingriffe in die Entladungsstrecke erfolgen.

In den nachfolgenden Abschnitten sind die Untersuchungen, die in dieser Richtung durchgeführt worden sind, einzeln eingehender beschrieben.

b) Die Gasbeladung.

Um zunächst einen Überblick über die Größe der Geschwindigkeit zu gewinnen, mit der sich Gasbeladungen einzustellen oder auszugleichen vermögen, wurden in größeren Zeitabständen voneinander serienweise Messungen der statischen Zünd- und Löschspannung vorgenommen. Hierzu diente eine Glimmröhre, deren Kathode nach Art der Glühkathode in einer Lilienfeld-Röhre aus einem Wolframdraht bestand, der in einer Ebene spiralförmig aufgewickelt war. Dieser Kathode stand in einem Abstand von 10 mm eine Anode aus Eisenblech parallel gegenüber. Die Gasfüllung bestand aus 96proz. Helium. Der Gasdruck betrug 27 mm Hg, die Röhre war abgeschmolzen.

Zunächst wurde die Kathode, die vorher nicht besonders entgast worden war, durch Stromwärme während 90 Minuten auf hoher Weißglut gehalten, so daß eine starke Entgasung einsetzte. Dann wurde nach vollständiger Abkühlung in Zeitabständen von je 2 Minuten die statische Zünd- und Löschspannung je 30mal gemessen. Dabei stiegen beide Spannungswerte von Messung zu Messung zunächst steil an, um sich dann asym-

ptotisch einem Grenzwert zu nähern (Fig. 9, Kurve 1).

Diese Erscheinung ist natürlich durch die mit dem Ionenbombardement bei jeder einzelnen Meßentladung verbundenen neuen Gasbeladung der Kathode verursacht. Es fällt jedoch bereits auf, daß Zeiten von 2 Minuten nicht genügen, um diese Gasbeladung etwa wieder rückgängig zu machen. Andererseits ist bemerkenswert, daß

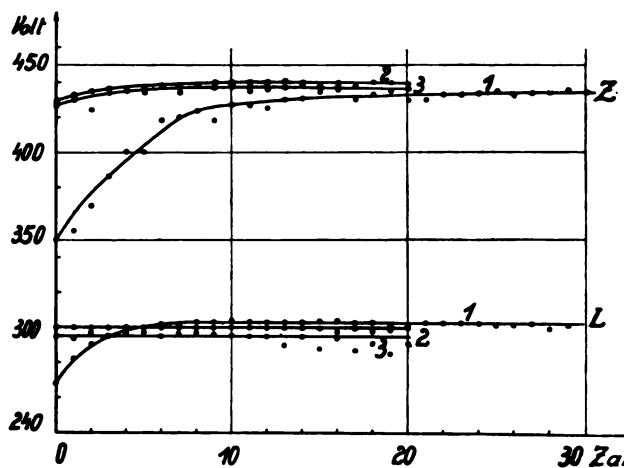


Fig. 9. Statische Zünd- und Löschspannungsmessungen.

die bei jeder Messung doch mindestens für 2—3 Sekunden bestehende Glimmentladung keineswegs in der Lage ist, bereits die volle Gasbeladung der Kathode zu erzeugen. Diese Vorgänge sind also sehr träge.

Noch deutlicher kommt diese Erscheinung in den Kurven 2 und 3 in der Fig. 9 zum Ausdruck, welche in gleicher Weise 2 bzw. 16 Stunden nach Beendigung der ersten Meßreihe aufgenommen wurden. Der anfängliche Verlauf der Kurven weist auf eine inzwischen erfolgte wahrscheinlich wohl nur auf Diffusion im Metall zurückzuführende ganz geringe Gasverarmung der Kathodenoberfläche hin. Es kann also mit Sicherheit angenommen werden, daß periodische Schwankungen in der Gasbeladung der Kathode zwischen rasch aufeinander folgenden Partialentladungen der intermittierenden Glimmentladungen wohl kaum auftreten, wenigstens aber keinen Einfluß auf den Verlauf der Zündcharakteristik haben können.

Da sich bei einer abgeschmolzenen Röhre eine vollständige Entgasung der Kathode natürlich nicht durchführen läßt, wurden die eigentlichen Untersuchungen über den Einfluß der Entgasung auf den Verlauf von Zünd- und Löschcharakteristik an der Pumpe vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde die gleiche Röhre an die früher beschriebene Vakuumanlage angeschmolzen. Dann

wurde die Röhre in die Schaltung Fig. 2 gelegt. Als Füllgas diente reiner Stickstoff, das Versuchsvakuum wurde stets wieder genau auf 2,20 mm Hg eingestellt. Die Gesamtkapazität der Anordnung betrug 1100 cm.

Die Untersuchungen sind in der folgenden Weise durchgeführt worden. Zunächst wurde eine dynamische Zünd- und Löschcharakteristik an der ungeglühten Kathode und ohne flüssige Luft von dem Entladungsgefäß aufgenommen (Kurve 1, Fig. 10). Die Glimmröhre wurde sodann ein zweites Mal evakuiert, und alle schädlichen Dämpfe durch flüssige Luft ausgefroren (Kurve 2, Fig. 10), die Kathode blieb dabei noch ungeglüht. Unter ständigem Pumpen und einem Dauerglühen der negativen Elektrode von 90 Minuten wurde daran anschließend die Versuchsreihe 3 (s. Fig. 10) gewonnen. Dieser Evakuierungsprozeß wurde über die gleiche Zeitdauer ein zweites Mal angewendet (Kurve 4, Fig. 10), und zum Schluß glühte die Kathode in Abständen von 5 Minuten bei gleichzeitigem Ausheizen des Entladungsgefäßes während 3 Stunden (Kurve 5, Fig. 10).

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen ersehen wir zunächst, daß mit zunehmender Entgasung der Kathode eine Verminderung der

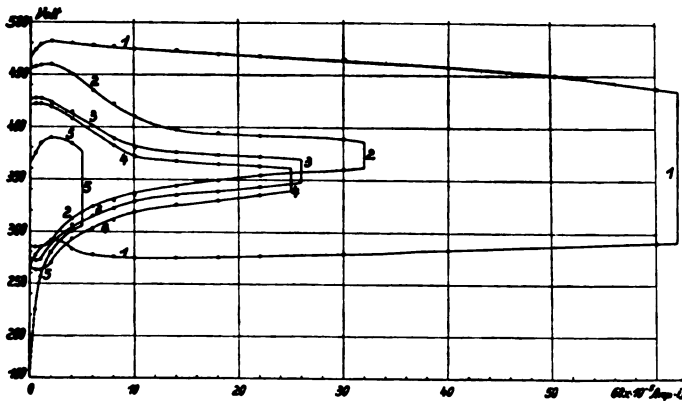


Fig. 10. Entgasung der Kathode.

absoluten Spannungswerte, bei denen die Zündung erfolgt, eintritt. Es besteht allerdings keine absolute Parallelität zwischen den vorliegenden und vorangegangenen Untersuchungen, da die dort beobachtete Zündspannungserniedrigung bei der Entgasung der Kathode im abgeschmolzenen Entladungsgefäß auch auf die hiermit verbundene Versetzung des Edelgases mit unedlen Beimengungen zurückgeführt werden könnte. In dem vorliegenden Fall wurden aber alle Fremdgase, die bei dem Glühen der Kathode aus derselben entweichen, vor dem Einlassen der neuen Füllung stets sorgfältig abgepumpt. Es ist also zu konstatieren, daß die entgaste negative Elektrode unter dem Auftreffen von Ionen offenbar

leichter Elektronen abgibt, als eine mit Gas beladene Elektrode. Da andererseits eine gasbeladene Kathode nach Herrmann (15) Elektronen leichter emittiert, als eine gasfreie Kathode, so erscheint dieses Resultat zunächst merkwürdig. Es würde gut verständlich sein, wenn man eine mit der Gasbeladung an Widerstandsfähigkeit zunehmende Schutzschicht annehmen würde, die die Kathode bedeckt und den Ionenaufrall abschirmt.

Des weiteren ist auffällig, daß die gemessenen dynamischen Löschcharakteristiken von Kurve zu Kurve um immer wachsende Beträge nach niederen Spannungswerten absinken. Nach Penning (3) und Haak (4) würde dies bedeuten, daß der jeder Partialentladung folgende Nachstrom mit zunehmender Entgasung wächst. Dies ist insofern besonders auffällig, als damit gleichzeitig eine wachsende starke Krümmung der Zündkurve (vgl. Kurve 2—5, Fig. 10) parallel geht.

Mit unserer Arbeitshypothese sind diese Erscheinungen durchaus im Einklang. Die Doppelschichtenbildung ist um so intensiver, d. h. die Stabilität der Doppelschichten wird um so größer, je intensiver die Gasbeladung der Kathode ist. Mit zunehmender Entgasung der Kathode werden

also die Doppelschichten, die bei einer Partialentladung gebildet werden, immer rascher zerfallen, und dabei einen immer stärkeren Strom von Ladungsträgern (Nachstrom) in den Entladungsraum entsenden, so daß die gemessene Löschspannung immer tiefer unter den wahren Löschwert absinkt. Gleichzeitig wird bei langsamen Zündfolgen mit zunehmender Entgasung der negativen Elektrode im Augenblick der nächsten Zündung der Entladung zunächst praktisch keine zündhindernde stabile Doppelschicht vorhanden sein. Bei mittleren Geschwindigkeiten der Zündfolgen werden dann die Doppelschichten, die sich jeweils wieder unter

dem Einfluß der Glimmentladung an der Kathode bilden und im Augenblick der nachfolgenden Zündung noch teilweise vorhanden sind, einen relativ starken zündspannungserhöhenden Einfluß ausüben. Folgen die Glimmentladungen dagegen sehr schnell aufeinander, so muß schließlich die infolge des besonders raschen Zerfalls der Doppelschichten verursachte, relativ starke Emission von Ladungsträgern aus den Doppelschichten einen besonders großen zündspannungserniedrigenden Einfluß ausüben.

Unter extrem sauberen Versuchsbedingungen, bei denen dann vielleicht überhaupt keine Doppelschichtenbildung eintreten könnte, würde wohl ein vollkommen horizontaler Verlauf von Zünd-

und Löscharakteristik zu erwarten sein. Derartige Verhältnisse ließen sich jedoch trotz aller Bemühungen mit der vorliegenden Anordnung nicht erreichen, obwohl ein solches Resultat offenbar die beste Stütze der ganzen Auffassung, welche in dieser Arbeit ausgeführt worden ist, gewesen wäre. Dafür ließ sich jedoch bei den folgenden Untersuchungen an der glühenden Kathode ein fast äquivalentes Resultat erzielen.

c) Glühende Kathode.

Die Glimmröhre, welche für diesen Versuch benutzt wurde war die gleiche wie für die vorhergehenden Untersuchungen. Als Gasfüllung wurde Helium unter einem Gasdruck von 27 mm Hg verwendet. Die Gesamtkapazität der Anordnung betrug in diesem Fall 750 cm. Die Durchführung dieser Messungen an der glühenden Kathode war wesentlich einfacher, da während der ganzen Versuche die Gasfüllung unverändert blieb und lediglich der Kathode bei einer neuen Versuchsreihe eine andere Temperatur gegeben wurde. Die Kathodentemperatur wurde mit einem optischen Pyrometer nach Wanner bestimmt.

Die gewonnenen Meßreihen sind in der Fig. 11 Kurve 2—5 wiedergegeben, und zwar für die

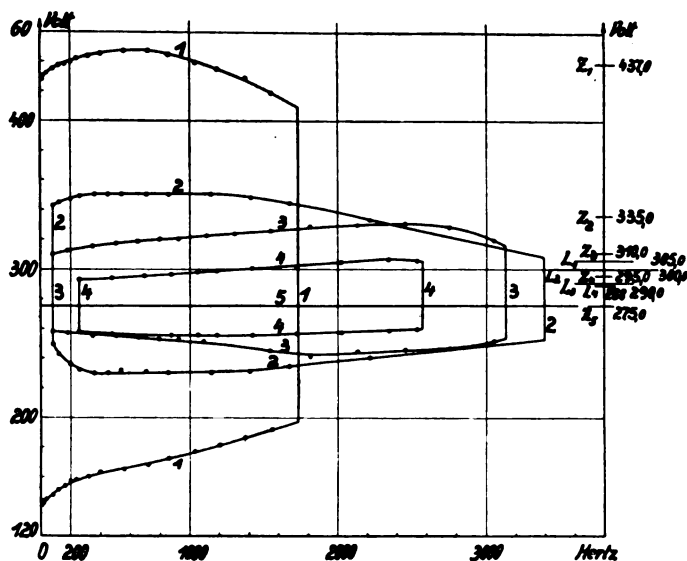


Fig. 11. Glühende Kathode.

1. $t = 20^\circ \text{C}$.
2. $t = 1000^\circ \text{C}$.
3. $t = 1190^\circ \text{C}$.
4. $t = 1225^\circ \text{C}$.
5. $t = 1270^\circ \text{C}$.

Kathodentemperaturen von 1000° , 1190° , 1225° und 1270°C . Zum Vergleich ist als Kurve 1 (Fig. 11) noch eine Aufnahme bei kalter Kathode eingefügt.

Zunächst beobachtet man ein Absinken der absoluten Zündwerte mit steigender Temperatur

der negativen Elektrode. Diese Erscheinung ist leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß mit der Erhitzung der Kathode neben Dichteunterschieden im Gas, gleichzeitig bei höheren Temperaturen eine Glühelktronenemission der Kathode einsetzt. Diese beiden Effekte sind schwer trennbar, insbesondere scheinen sie in dem vorliegenden Fall offenbar beide eine Erniedrigung der absoluten Zündwerte herbeizuführen, wie sich aus Messungen bei niederen Kathodentemperaturen ergab. Den stärksten Einfluß übt aber bei höheren Temperaturen der Kathode die beginnende Elektronenemission derselben aus, denn von 1225°C steigt die Elektronenemission so stark an, daß Intermittenzen unmöglich werden.

Ferner fällt bei genauer Betrachtung der Kurven auf, daß die erreichbare Maximalfrequenz von der Aufnahme bei kalter Kathode bis zu der Messung bei einer Kathodentemperatur von 1190°C zunimmt und sich gleichzeitig das Kurvenmaximum, welches immer weniger hervortritt, von der Frequenz $\nu = 620 \text{ Hertz}$ (Kurve 1, Fig. 11) ausgehend nach immer höheren Frequenzen verschiebt (Kurve 3, Fig. 11, $\nu = 2460 \text{ Hertz}$). Was jedoch besonders merkwürdig erscheint, ist das Absinken der maximalen Glimmströme, welche in der Fig. 12 (Kurve 1—4) gesondert dargestellt sind, mit denen wie andererseits nach der Penning-Haak-schen Auffassung ohne weiteres verständlich ist, die gemessenen Löschnspannungen ansteigen. Bei einer Kathodentemperatur von $t = 1270^\circ \text{C}$ fallen Zünd- und Löschnspannung fast völlig aufeinander, und Intermittenzen sind nicht mehr möglich.

Alle diese Beobachtungen befinden sich in Übereinstimmung mit unserer Arbeitshypothese. Wie mit zunehmender Entgasung der Kathode die Doppelschichtenbildung weitgehend verhindert werden kann, so ist dies auch durch steigende Erwärmung der negativen Elektrode zu erreichen. Während es jedoch an der entgasten Kathode zunächst immer noch zu einer geringen Doppelschichtenbildung kommt, die lediglich einem beschleunigten Zerfall unterliegt, vermögen sich an der glühenden Kathode nur äußerst dünne Doppelschichten auszubilden, da die Metallatome der Kathode infolge der zunehmenden Temperatur schon zu weite Bewegungen ausführen, um noch in größere Entfernung Gasatome durch ihre über die Metalloberfläche reichenden elektrischen Kräfte für meßbare Zeiten zu binden. Der Zerfallstrom nimmt also sehr stark ab, und die Minimalspannung nähert sich immer mehr und mehr der wahren Löschn-

spannung. Andererseits wird auch der Einfluß des Zerfallstromes auf die nächste Zündung mit wachsender Temperatur immer geringer, und erst bei entsprechend kurzen Entladungspausen, d. h. bei hoher Frequenz, überhaupt bemerkbar. Infolgedessen verschiebt sich das Maximum der Zündkurve und die erreichbare Höchsthäufigkeit nach immer höheren Frequenzen (Kurve 2 und 3,

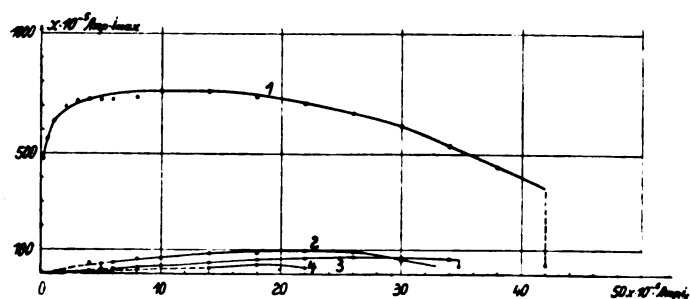


Fig. 12.
Glühende Kathode
1. $t = 20^\circ \text{C}$. 2. $t = 1000^\circ \text{C}$.
Maximale Glimmströme
3. $t = 1190^\circ \text{C}$. 4. $t = 1225^\circ \text{C}$.

Fig. 11), bis bei etwa 1225°C die Elektronenemission merkbar einsetzt. Diese Elektronenemission addiert sich zu dem Zerfallstrom und setzt dadurch den Einfluß der Ladungsträger auf die Zündcharakteristik vorübergehend noch einmal herauf (Kurve 4, Fig. 11), so daß sowohl die erreichbare Höchstperiodenzahl, als auch das Maximum der Zündcharakteristik wieder auf niedrigere Frequenz ($\nu = 2350$ Hertz) zurückgeht. Bei einer weiteren Erhöhung der Kathodentemperatur wird infolge der wachsenden Elektronenemission der negativen Elektrode die Doppelschichtenbildung weitgehend verhindert, bis sie schließlich gänzlich unterbleibt und infolgedessen der Zerfallstrom völlig zum Verschwinden kommt.

Das Absinken der Reißfrequenz erklärt sich daraus, daß sich mit steigender Elektronenemission der Kathode der kritische Wert, d. h. das Knie in der Brenncharakteristik für den Übergang der Brenncharakteristik vom negativen zu dem positiven Verlauf zu niedrigeren Stromwerten verschiebt (Geffcken [1]).

Zusammenfassend kann bemerkt werden, daß auch die Versuche an der glühenden Kathode mit unserer Arbeitshypothese in Übereinstimmung sind, wenn auch zunächst eine gewisse Verschleierung der Resultate zu verzeichnen ist, welche hauptsächlich durch die infolge der Temperaturerhöhung der Kathode verursachten Dichteveränderungen in der Gasstrecke und durch die Elektronenemission der negativen Elektrode hervorgerufen wird.

d) Photoeffekt.

Die Wirkung der Elektronenemission an der glühenden Kathode auf die Doppelschichtenbildung war von der reinen Temperaturwirkung nicht zu trennen. Ein eingehenderes Studium dieser Erscheinung erschien noch sehr wertvoll zu sein. Dabei mußte nur dafür Sorge getragen werden, daß nach Möglichkeit alle verschleiern den Nebeneffekte (wie Erhitzung der Kathode, größere Dichteveränderungen in der Gasstrecke u. dgl.) unterbunden werden. Hierzu bietet der Photoeffekt einen sehr brauchbaren Weg, da bei ihm außer der Beleuchtung der Kathode keinerlei Eingriffe in die Entladungsbahn gemacht werden.

Durch die Beleuchtung der negativen Elektrode werden bei Benutzung des Photoeffektes Elektronen aus der Kathode freigemacht und — gemäß dem Einsteinschen Gesetz — mit teilweise recht erheblichen Geschwindigkeiten durch Doppelschichten, welche die Kathode etwa bedecken, hindurchgeschossen. Es ist zu vermuten, daß ein solches Durchschießen

der Doppelschichten mit Elektronen die Schichten zu einem beschleunigten Zerfall bringen muß. Man kann auf Grund einer einfachen Überlegung voraussagen, welche Effekte auftreten müssen, daß — unter Voraussetzung der Richtigkeit unserer Arbeitshypothese — der Verlauf der Zündcharakteristik durch die Zahl von Ladungsträgern, welche infolge des Zerfalls der Doppelschichten jeweils in den Entladungspausen emittiert werden, maßgebend beeinflusst wird.

Betrachten wir an Hand von Fig. 13 schematisch den Vorgang, der sich in der Pause zwischen zwei Partialentladungen unter diesen Voraussetzungen abspielt, so erhalten wir folgendes. Bei unbeleuchteter Kathode zerfallen die Doppelschichten zunächst verhältnismäßig langsam, und die jeweils in dem Entladungsraum vorhandene Zahl n von Ladungsträgern (Ordinate) nimmt mit der Zeit t (Abszisse) langsam ab. Es ergibt sich also etwa eine Funktion gemäß Kurve 1 in der Fig. 13. Wird jetzt die Kathode der Entladungsstrecke beleuchtet, so treten aus ihr Elektronen aus, welche die Doppelschichten durchschießen und in den Entladungsraum gelangen. Bei einem mittleren Elektronenstrom i_e zerfallen die Doppelschichten rascher, und es ergibt sich in der ersten Zeit eine verhältnismäßig höhere Konzentration von Ladungsträgern als bei unbeleuchteter Kathode. Sie sinkt aber dann infolge der allmählichen Vernichtung der Doppelschichten unter den Betrag, welcher jeweils der Anzahl von freien Ladungsträgern bei unbeleuchteter negativer Elektrode entspricht, herab, und strebt

schließlich einem Endwert asymptotisch zu. Dieser Grenzwert ist durch den Photostrom i_1 bestimmt, er liegt also über Null. Die Kurve 2 in der Fig. 13, welche diesen Vorgang veranschaulicht, schneidet also die Kurve 1 in der Fig. 13 zweimal, und zwar das zweite Mal in dem

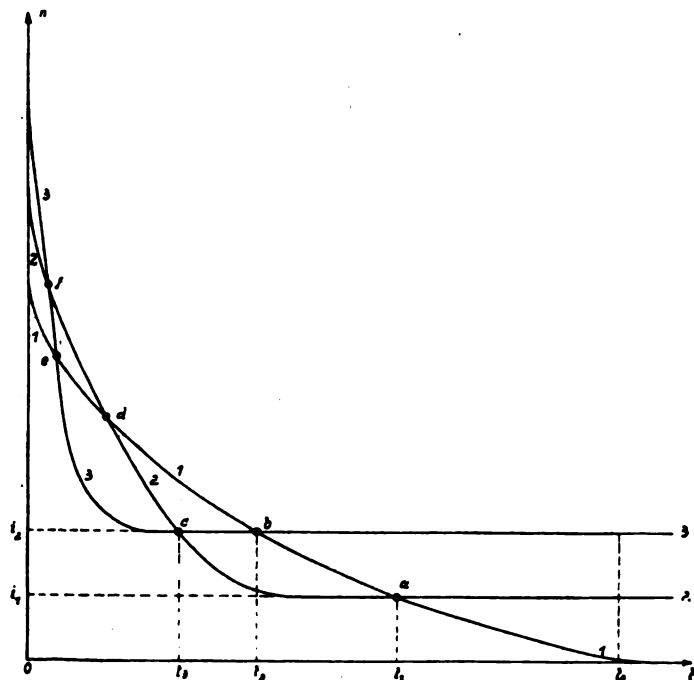


Fig. 13. Photoeffekt.

1. Kathode unbeleuchtet. 2. Kathode beleuchtet (i_1).
3. Kathode beleuchtet (i_2).

Punkte a . Geht man noch zu stärkerer Beleuchtung (i_2) über, so ergibt sich die Kurve 3 in der Fig. 13, welche sowohl die Kurve 1 als auch die Kurve 2 schneidet, und zwar zuerst die Kurve 1 in dem Punkt b und dann die Kurve 2 in dem Punkt c .

Da die dynamische Zündspannung, die in der Zündcharakteristik dargestellt ist, um so niedriger wird, je höher die bei der Zündung bestehende jeweilige Konzentration von Ladungsträgern in dem Entladungsraum ist, und die hinaufgleitende Spannung nach um so kürzeren Zeiten t in die Gebiete gelangt, welche für die Zündung der Glimmentladung in Frage kommen, so werden wir den folgenden Verlauf der Zündcharakteristik zu erwarten haben. Bei niederen Frequenzen (großes t), also z. B. bei einer Entladungspause von der Länge t_0 zwischen zwei Partialentladungen, liegt die dynamische Zündspannung bei starker Beleuchtung unterhalb derjenigen Zündspannung bei mittlerer Beleuchtung der Kathode, und diese wieder unterhalb derjenigen Zündspannung bei unbeleuchteter ne-

gativer Elektrode. Mit steigender Frequenz nähern sich die Charakteristiken einander mehr und mehr, schließlich schneiden sich bei einer Länge der Entladungspause t_1 , welche einer mittleren Frequenz der Partialentladungen entspricht, zunächst die Charakteristiken, welche ohne Beleuchtung und welche mit einer mittleren Beleuchtung der Kathode aufgenommen sind in dem Punkt a (vgl. Fig. 13). Dann kreuzen sich bei einer etwas höheren Frequenz, die der weiterhin verkürzten Entladungspause t_2 entspricht, die ohne Beleuchtung aufgenommene Zündcharakteristik, und die mit starker Beleuchtung gemessene Maximalspannungscharakteristik, entsprechend Punkt b in der Fig. 13. Schließlich werden sich bei hohen Frequenzen, welche der sehr kurzen Entladungspause t_3 entsprechen, auch noch die mit mittlerer und starker Beleuchtung aufgenommenen Charakteristiken schneiden, entsprechend Punkt c in der Fig. 13. Bei ganz hohen Frequenzen müßten dann nochmals drei Schnittpunkte d, e, f der Zündcharakteristiken untereinander in der gleichen Reihenfolge auftreten (vgl. Fig. 13).

Der Versuch bestätigt diese Voraussetzung durchaus. Die zweite Schnittpunktsreihe läßt sich allerdings nicht mehr verifizieren, da die Intermittenzen schon bei wesentlich niedrigeren Frequenzen, als sie den hierfür maßgebenden, äußerst kurzen Entladungspausen entsprechen

würden, abreißen, und die Entladung in den stabilen Brennzustand übergeht. Die eingehender diskutierte erste Schnittpunktsreihe sowie ihre Reihenfolge und alle übrigen Annahmen, die über den Verlauf der Maximalspannungscharakteristik gemacht wurden, werden durch den Versuch vollkommen bestätigt.

Die Versuche wurden in der üblichen Schaltung (Fig. 2) mit der Glimmröhre mit Kaliumkathode durchgeführt. Zur Beleuchtung der Kathode diente eine Osramprojektionslampe von 84 Hefnerkerzen, welche mit der Entladungsstrecke gemeinsam in einem schwarzen Kasten eingeschlossen war. Es wurden drei Versuchsreihen mit den Beleuchtungen 0, 340 und 2100 Lux aufgenommen. Die Gesamtkapazität der Anordnung betrug unverändert in allen Fällen 1120 cm. Die Resultate dieser Versuchsreihen sind in der Fig. 14 (Kurve 1—3) dargestellt. In diesem Diagramm sind auch die den Schnittpunkten a, b, c in der Fig. 13 entsprechenden Charakteristikpunkte mit a, b, c bezeichnet.

Die Fig. 14 zeigt neben den Maximalspannungscharakteristiken auch die Charakteristiken für die gemessenen Löschspannungen. Man übersieht ohne weiteres, daß die Kurven auch in dem vorliegenden Fall in Übereinstimmung mit der Penning-Haakschen Hypothese verlaufen. Da mit absinkender Zündspannung die bei jeder Partialentladung durch die Entladungsbahn gehende Elektrizitätsmenge geringer wird, und infolgedessen auch der maximale Glimmstrom entsprechend verläuft (vgl. Fig. 15), so muß der nach dieser Hypothese angenommene Nachstrom schwächer werden, und demzufolge die gemessene Löschspannung ansteigen (s. Fig. 14). Insofern zeigen diese Kurven nichts Neues, bzw. stellen lediglich eine weitere Stütze dieser Hypothese dar. Wichtig ist jedoch, daß sich auch die Löscharakteristiken in den Punkten a_1 , b_1 , c_1 in der gleichen Reihenfolge, jedoch erst bei jeweils höheren Frequenzen als die zugehörigen Zündcharakteristiken in den Punkten a , b , c schneiden. Der Nachstrom, welcher bewirkt, daß die Spannung an der Glimmstrecke nach dem Verlöschen der Entladung noch unter den eigentlichen Löschwert absinkt, wird dem Ladestrom i , natürlich wesentlich früher gleich als die nächste Zündung erfolgt. Es liegt nun ohne weiteres nahe, die Träger dieses Nachstromes mit den Ladungsträgern zu identifizieren, welche von den zerfallenden Doppelschichten in den Entladungsraum geliefert werden. Greifen wir also auf unser Diagramm in der Fig. 13 zurück, so wird bei einer Frequenz, bei der die nächste Glimmladung nach einer Zeit t_1 zündet, das Gleichwerden des Nachstromes und des Aufladestromes schon nach einer kürzeren Zeit etwa t_2 erfolgen. Zu dieser Zeit t_2 ist aber die in der Entladungsbahn vorhandene Konzentration an Ladungsträgern — und damit der Nachstrom — bei mittlerer Beleuchtung der Kathode schon wesentlich kleiner geworden, als die Zahl von Ladungsträgern, die bei unbeleuchteter negativer Elektrode in der Glimmstrecke vorhanden sind. Infolgedessen muß bei derjenigen Frequenz, bei welcher sich die zugehörigen Maximalspannungscharakteristiken schneiden, die bei beleuchteter Kathode gemessene dynamische Löschspannung noch über dem Spannungswert liegen, der bei unbeleuchteter Kathode an der Glimmstrecke gemessen wird. Das Kreuzen der beiden Charakteristiken kann also erst bei höheren Frequenzen auftreten. Die gleichen Überlegungen lassen sich natürlich auch auf die anderen Schnittpunkte übertragen, und man ersieht, daß sich auch diese Erscheinung mit unserer Arbeitshypothese in Einklang bringen läßt.

Zusammenfassend ist von diesen Untersuchungen zu sagen. Sie bestätigen in der Tat

unsere Annahme, daß sich während jeder Partialentladung Doppelschichten an der Kathode ausbilden, die dann innerhalb der Entladungspausen zerfallen und dabei freie Ladungsträger (Ionen

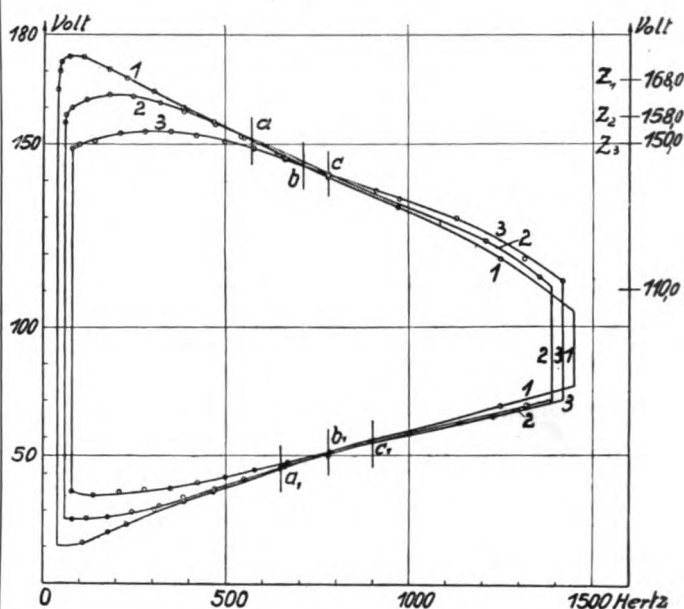


Fig. 14. Photoeffekt.

1. 0 Lux. 2. 340 Lux. 3. 2100 Lux.

und Elektronen) in den Entladungsraum ausströmen. Die freien Ladungsträger tragen den Penning-Haakschen Nachstrom, und verursachen auch das von Geffcken (1), Mauz und

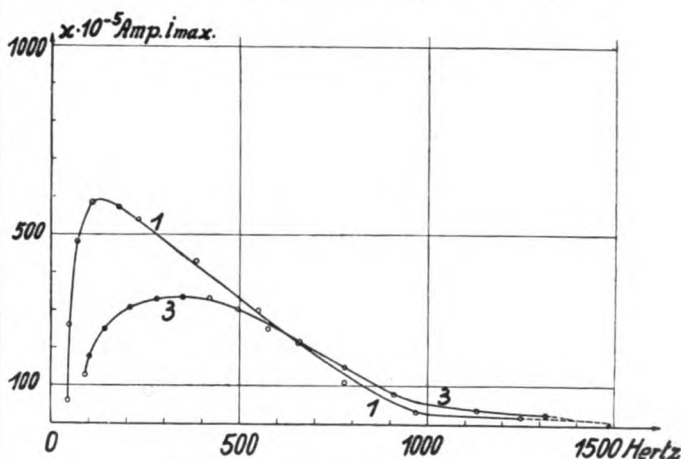


Fig. 15. Photoeffekt.

Maximale Glimmströme.

1. 0 Lux. 2. 2100 Lux.

Seeliger (2), Penning (3) und Haak (4) beobachtete Absinken der dynamischen Zündspannung mit wachsender Frequenz, d. h. mit kürzer werdenden Entladungspausen.

Zusammenfassung.

1. Es werden Bedenken gegen die von Geffcken, sowie von Mauz und Seeliger näher begründete Auffassung geltend gemacht. Nach der Ansicht der genannten Autoren soll die bei der intermittierenden Glimmentladung mit wachsender Frequenz auftretende Zündspannungserniedrigung durch Restionen, welche sich von der vorhergehenden Partialentladung noch in dem Entladungsraum befinden sollen, hervorgerufen werden. Es erscheint bei den in Frage stehenden Drucken und elektrischen Feldstärke nicht möglich, daß nach Zeiten von 10^{-2} — 10^{-3} sec noch solche restlichen Ionen in dem Entladungsraum vorhanden sein können, da die Theorie der Ionenbeweglichkeiten ihr völliges Verschwinden nach mindestens 10^{-5} sec ergibt.

2. Es wird durch die Untersuchungen in einem transversalen Magnetfeld gezeigt, daß trotzdem die genannte Zündspannungserniedrigung in erster Linie durch eine mit der Frequenz zunehmenden Zahl von Ladungsträgern, die sich im Augenblick der Zündung in der Entladungsbahn befinden, hervorgerufen wird.

3. Es wird die Annahme gemacht, daß die Restionen aus Doppelschichten stammen, die während jeder Entladung an der Kathode neu gebildet werden und in der darauffolgenden Entladungspause zerfallen. Dabei geben sie einen relativ langsam abklingenden Strom von Ladungsträgern (Ionen und Elektronen), von denen die letzteren bei genügend hohen Feldern zur Stoßionisation fähig sind) an den Entladungsraum ab. Diese Annahme wird geprüft durch die Untersuchungen über den Einfluß, welcher

a) durch Entgasung der Kathode,
b) durch Erwärmung der Kathode,
c) durch aus der Kathode austretende Photoelektronen auf den Verlauf von Zünd- und Löschcharakteristik ausgeübt wird. Die gewonnenen Resultate stützen sämtlich die obige Annahme, da sich alle aus dieser Annahme notwendig folgenden Voraussagen erfüllen.

4. Von der Tatsache ausgehend, daß Doppelschichten an sich erhöhend auf die Zündspannung einer Glimmentladung wirken, wird die obige Annahme erweitert. Es wird angenommen, daß der anfängliche, mit reichlicher Abgabe von Ionen und Elektronen verbundene Zerfall der Doppelschichten zunächst nur die instabilen Elemente der Doppelschichten erfaßt, so daß nur bei sehr kurzen Entladungspausen eine Zündspannungserniedrigung eintritt, während sich bei längeren Entladungspausen die normale zündspannungserhöhende Wirkung der Doppelschichten geltend macht, die erst bei sehr langen Entladungspausen durch das endgültige Ver-

schwinden auch der letzten stabilen Schichtteile wegfällt. Es ergibt sich auf diese Weise eine einfache und einheitliche Erklärung des gesamten Verlaufs der Zündcharakteristik.

5. Auf Grund der Resultate, die sich an der Glimmröhre mit Kaliumkathode ergaben, wird die Annahme zu 3 dahingehend erweitert, daß der Penning-Haaksche Nachstrom, der für den Verlauf der gemessenen Löschcharakteristik maßgebend ist, aus dem Zerfall der Doppelschichten stammt und durch die anfängliche sehr rasche Auflösung der Schichten hervorgerufen wird.

Die vorliegende Arbeit wurde im Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Leipzig unter der Leitung von Herrn Dr. H. Geffcken ausgeführt, dem ich für seine Anregungen zu dieser Arbeit, sowie sein reges Interesse und die stete Förderung ihres Fortganges und ihres Abschlusses zu größtem Dank verpflichtet bin.

Meines inzwischen verstorbenen Lehrers Herrn Geheimrat Prof. Dr. Th. Des Coudres möchte ich auch an dieser Stelle gedenken.

Herr Prof. Dr. E. Marx hat mich beim Abschluß und der Redaktion der Arbeit freundlichst unterstützt, und ich danke ihm hierfür ergebenst.

Ferner danke ich Herrn Dr. H. Geffcken und Herrn Dr. H. Richter, welche mir bereitwilligst einige experimentelle Hilfsmittel aus ihrem Laboratorium zur Verfügung stellten.

Anhang.

a) Allgemeines.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurden eingehende Untersuchungen über die Eignung der verschiedenen an sich möglichen Methoden zur Aufnahme der Zünd- und Löschspannungscharakteristiken an einer intermittierend arbeitenden Glimmröhre durchgeführt. Da diese Untersuchungen von allgemeinem Interesse sein dürften, sind sie im folgenden zusammengestellt.

Es stehen für diesen Zweck zunächst zwei Verfahren zur Verfügung.

1. Die rein elektrostatische Spitzenspannungsmessung, welche z. B. von Geffcken (1) benutzt wurde,
2. die Nernstsche Kompensationsschaltung mit Ventil, die Penning (3) und Haak (4) verwendet haben.

Die zuerst genannte Schaltung hat den Nachteil, daß sie nur Maximal- und nicht Minimalspannungswerte sauber zu messen gestattet. Die dynamischen Löschspannungswerte korrigieren sich nicht automatisch bei jeder Partialentladung, und können sich infolge von selbst beliebig ge-

ringen Isolationsfehlern der Versuchsanordnung auf die Dauer verschieben. Dieser Nachteil läßt sich jedoch auf zwei Wegen umgehen.

- a) Es wird die Minimalspannungsmessung durch eine Maximalspannungsmessung an dem Ventil $V.R.$ (vgl. Fig. 2), welches mit der Glimmröhre GI in Reihe liegt, ersetzt. Der gesuchte Minimalwert an der Glimmstrecke wird durch Subtraktion des auf diese Weise ermittelten Maximalspannungswertes von der (konstanten) Gesamtspannung gewonnen.
- b) Die Isolationsfehler der Versuchsanordnung werden durch eine Gegenleitfähigkeit von geeigneter Größe kompensiert. Die erste dieser Schaltungen soll im folgenden als Dreipunktschaltung bezeichnet werden, die zweite, welche in der vorliegenden Arbeit schließlich laufend verwendet wurde, nachdem als Gegenleitfähigkeit eine Photozelle eingeführt war, wird unter dem Namen Gegenleitfähigkeit beschrieben.

Die an zweiter Stelle genannte Schaltung hat zunächst den Nachteil, daß bei Benutzung von Hochspannungsakkumulatorenbatterien von entsprechend geringer Kapazität die Anwendung normaler Potentiometer wegen ihres relativ hohen Stromverbrauches nicht ratsam ist. Auf einen Vorschlag von Herrn Dr. H. Geffcken wurde dieser Nachteil durch die Verwendung eines variabel heizbaren Glühventiles in Reihe mit einem hochohmigen Widerstand beseitigt. Diese Meßmethode wird im folgenden als Röhrenpotentiometer bezeichnet.

b) Die Dreipunktschaltung.

Die Schaltung ist aus der Fig. 16 zu ersehen. Von der negativen Seite der Hochspannungsakkumulatorenbatterie von 1000 Volt, deren positiver Pol geerdet ist, wird der Elektronenstrom über die Vorschaltröhre $V.R.$ nach der negativen Seite der Glimmröhre GI geführt. Auf der positiven Seite der Versuchsanordnung liegen das Strommeßinstrument I und das Telefon T . Das Ventil V und das Elektrometer E sind in Reihe geschaltet. Sie können über den Kommutator W und den Schalter S parallel zu der Glimmröhre GI (Stellung 1 der Wippe W und des Schalters S) oder parallel zu der Vorschaltröhre $V.R.$ (Stellung 2 der Wippe W und des Schalters S) geschaltet werden. Im ersteren Fall werden mit dem Elektrometer E die maximalen Spannungsdifferenzen, die während einer Partialentladung an der Glimmstrecke auftreten, gemessen.

Im zweiten Fall werden die höchsten an der Vorschaltröhre vorkommenden Spannungsunterschiede bestimmt. Durch Subtraktion des letzteren Spannungswertes von der Gesamtspannung erhält man die dynamischen Löschwerte.

In der Fig. 17 (Kurve 2) ist das Versuchsergebnis einer Charakteristikaufnahme an der Glimmröhre mit Kaliumkathode mit dieser Dreipunktschaltung wiedergegeben. Die gemessene Löschspannung liegt relativ hoch.

Bei dieser Versuchsanordnung ist noch zu beachten, daß durch das Umschalten der Anordnung Ventil-Elektrometer eine Änderung der Parallelkapazität der Glimmröhre hervorgerufen

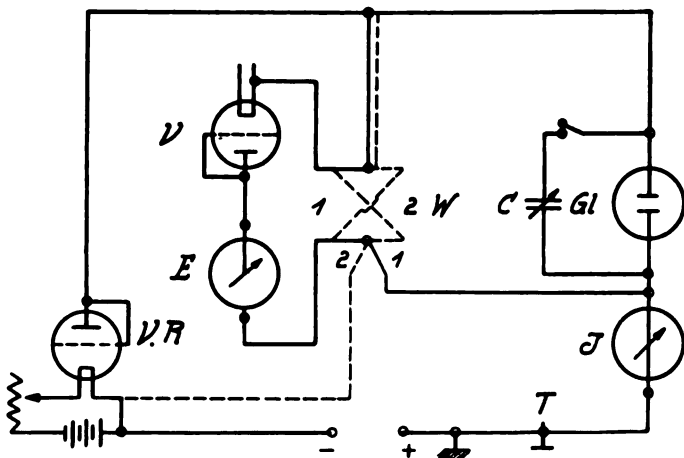


Fig. 16. Dreipunktschaltung.

wird, wodurch eine Veränderung der Versuchsbedingungen bewirkt wird, und dadurch die Spannungsmessungen gefälscht werden können. Man bemerkt die Kapazitätsänderung in einer Frequenzänderung deutlich. Diese Kapazitätsänderung ist theoretisch an sich nicht begründet, und wohl durch die Erdkapazität der Ventil-Elektrometer-Anordnung zu erklären.

c) Das Röhrenpotentiometer.

Die verwendete Schaltung ist in der Fig. 18 dargestellt. Bei dieser Versuchsanordnung ist parallel zu dem Aggregat Vorschaltröhre, Entladungsstrecke und Amperemeter eine zweite Glühkathodenröhre $P.R.$ in Verbindung mit einem hochohmigen Widerstand R geschaltet. Der Spannungsabfall an diesem Widerstand wurde mit dem elektrostatischen Voltmeter E gemessen. Durch den Kompensationszweig AB , in welchem die Wippe W und die Ventilröhre V liegen, sind die beiden Stromzweige I und II nochmals miteinander verbunden.

Wenn die intermittierende Glimmentladung eingesetzt hatte, und am Amperemeter I die Stromstärke abgelesen worden ist, wird der

Schalter S geschlossen. Hat der Stromwender W die Stellung 1, so wird durch den Kompensationszweig AB über das Ventil V so lange ein Strom fließen, als das Potential in A über der Spannung in B liegt. Die Heizung der Potentiometerröhre $P.R.$ wird nun vergrößert, bis der Strommesser I

entladung zwischen Anode und Kathode der Glimmstrecke besteht.

In analoger Weise läßt sich durch Umschalten der Ventilröhre V und unter Verminderung der Heizung der Potentiometerröhre $P.R.$ die Minimalspannung an der Entladungsstrecke bestimmen.

Das Nachteilige dieser Schaltung besteht darin, daß langsame Änderungen der charakteristischen Werte, wie sie sich vor jeder Ablesung während des Einlaufens ergeben, äußerlich meist überhaupt nicht festzustellen sind, da das Instrument E konstant stehen bleibt. Infolgedessen werden solche Änderungen leicht übersehen und es tritt unter Umständen dann gleichzeitig eine Veränderung der Versuchsbedingungen durch einen schwachen Querstrom, welcher über den Kompensationszweig AB fließt, auf. Durch eine Frequenzänderung der Entladung beim Umlegen des Schalters S macht sich dieser Fehler bemerkbar.

In der Fig. 17 (Kurve 3) ist wieder eine Charakteristikaufnahme an der gleichen Glimmröhre mit dem Röhrenpotentiometer aufgezeichnet. Die dynamischen Zündwerte liegen deutlich unter den Maximalspannungswerten, welche mit den anderen Versuchsanordnungen gemessen wurden, ebenso die Minimalspannungswerte.

Schließlich tritt bei jedem Umlegen des Schalters S eine nicht zu vernachlässigende vorübergehende Kapazitätsänderung auf, die bei höheren Entladungsfrequenzen häufig zu einem vorzeitigen Abreißen der Intermittenzen führt. Alle diese Nachteile liegen jedoch in der Natur fast jeder derartigen Kompensationsschaltung.

d) Die Gegenleitfähigkeit.

Diese Schaltung wurde in der vorliegenden Arbeit laufend verwendet, sie ist in der Fig. 2 dargestellt. Das Ventil V liegt in der Reihe mit dem Elektrometer E dauernd parallel zu der Glimmröhre Gl . Für die Minimalspannungsmessungen wird lediglich das Ventil V mit Hilfe der Wippe W umgeschaltet. Parallel zu dem Ventil V liegt die Gegenleitfähigkeit Ph , welche es ermöglicht, daß das Elektrometer E nach jedem Entladen über das Ventil V eine kleine über den Minimalspannungswert hinausgehende Neuaufladung erhält und sich in seinem Ladungszustand dauernd zu korrigieren vermag.

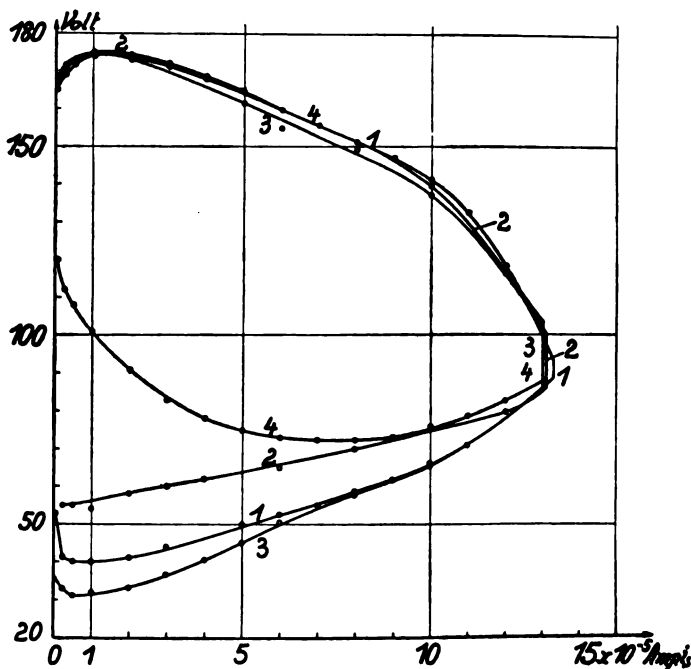


Fig. 17. Maximal- u. Minimalspannungscharakteristiken.

1. Gegenleitfähigkeit (Vakuumphotozelle).
2. Dreipunktschaltung.
3. Röhrenpotentiometer.
4. Gegenleitfähigkeit (Widerstand 10^7 Ohm).

wieder den gleichen Ausschlag zeigt, und das Umlegen von S keine wesentliche Änderung des Ausschlags an I hervorruft. In diesem Moment ist der Kompensationszweig AB stromlos, und der Spannungsabfall am Widerstand R ist gleich dem Spannungsunterschied an der Glimmröhre Gl . Am Elektrometer E liest man jetzt die Maximalspannung ab, die während einer Partial-

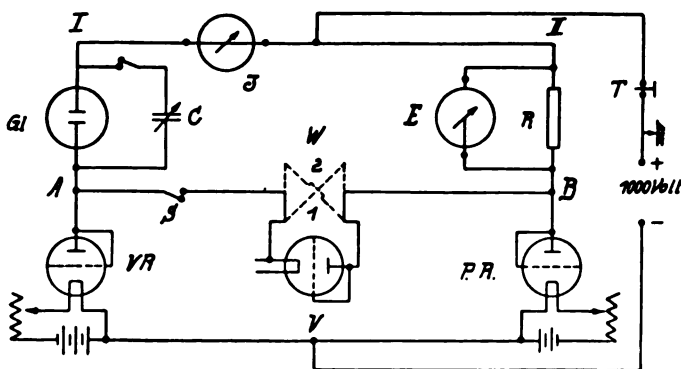


Fig. 18. Röhrenpotentiometer.

Mit der Frequenz der Intermittenzen treten am Elektrometer kleine Spannungsschwankungen auf, und da das Instrument infolge seiner Trägheit intergrierend wirkt, so wird es einen Mittelwert aus diesen Spannungsschwankungen anzeigen. Dieser Mittelwert wird um so dichter bei dem wahren Löschwert liegen, je kleiner die Spannungsschwankungen sind. Es ist daher die Ventilüberbrückung sehr hoch zu wählen, darüber hinaus kann man eine enge Parallelität des gemessenen und des wirklichen dynamischen Löschwertes dadurch erzielen, daß man einen Sättigungsstrom benutzt und die beiden Ventile von verschiedener Durchlässigkeit wählt.

Diese letztere Bedingung der verschiedenen Durchlässigkeit läßt sich auf Grund der folgenden Überlegung leicht einsehen. Für den aus den beiden Ventilen resultierenden Sättigungsstrom i_s gilt die Beziehung

$$1. \dots\dots C \cdot dV = (i_{s_1} - i_{s_2}) dt,$$

worin i_{s_1} und i_{s_2} die Sättigungsströme, die von der Ventiltröhre und der Photozelle geliefert werden, bedeuten.

Es können nun die folgenden drei Relationen gelten, die der Gleichung (1) genügen.

$$2. \dots\dots i_{s_1} = i_{s_2}, \text{ so ist } dV = 0.$$

$$3. \dots\dots i_{s_1} > i_{s_2}, \text{ so ist } dV > 0.$$

$$4. \dots\dots i_{s_1} < i_{s_2}, \text{ so ist } dV < 0.$$

Aus der Gleichung (2) geht hervor, daß wir bei Gleichheit der beiden Sättigungsströme keine Spannungsanzeige am Elektrometer haben, wohingegen die Ungleichung (4) den Fall der Maximalspannungsmessung realisiert. Es folgt somit, daß wir die Ungleichung (3) befriedigen müssen, wenn wir die dynamischen Löschspannungen messen wollen. Dabei wird die Messung um so exakter, je größer die Leitfähigkeitsdifferenz ist. Man ersieht dies deutlich aus der Fig. 17 (Kurve 4), in welcher die Löschcharakteristiken wiedergegeben sind, welche bei der gleichen Heizung des Ventils V aber bei verschiedenen Gegenleitfähigkeiten, Photozelle (Kurve 1), und selbstinduktionsfreier Widerstand von 10^7 Ohm (Kurve 4), aufgenommen sind. Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem tatsächlichen Minimalspannungswert wird um so besser, je höher die Gegenleitfähigkeit ist.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, als Gegenleitfähigkeit eine beleuchtete Vakuumphotozelle zu benutzen. Abgesehen von der einfachen Einstellung der Zelle, gewinnt man hierbei den Vorteil, daß der Gegenstrom und damit die Meßgenauigkeit von den jeweilig auftretenden Überspannungen, die in sehr weiten Grenzen zu schwanken vermögen, gänzlich unabhängig

werden, da solche Photozellen schon von 10 Volt einen Sättigungsstrom geben.

Das Verhältnis der beiden Sättigungsströme zueinander betrug bei der gewählten Beleuchtung der Photozelle 1:1000. Die Beleuchtung der Photozelle wurde dabei so eingestellt, daß nach Anschließen einer bekannten Gleichspannung über die Photozelle an das Elektrometer ein momentanes Aufladen des Instrumentes erfolgte. Bestimmt man bei bekannten Gleichstrompotentialen von einigen hundert Volt mit dieser Gegenleitfähigkeit die Maximalspannung, so treten zwischen dem gemessenen und dem wirklichen Wert Differenzen von höchstens 1 Volt auf. Eine vollkommene Übereinstimmung der gemessenen und der wahren Minimalspannungswerte ist wohl grundsätzlich nicht zu erreichen, da die Entladungsfrequenz eingeht.

Der praktische Vorteil der vorliegenden Meßanordnung liegt darin, daß sie unter minimalster Beeinflussung der Entladungsvorgänge allen Schwankungen in den Meßwerten folgt und gleichzeitig Resultate von ausreichender Genauigkeit gibt.

Literaturangaben.

- 1) H. Geffcken, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 511, 1924. Physik. Zeitschr. **28**, 241, 1925 (s. d. w. Literaturangaben).
- 2) Mauz und R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **28**, 47, 1925.
- 3) Penning, Physik. Zeitschr. **27**, 187, 1926.
- 4) Haak, Ann. d. Phys. **84**, 119, 1927.
- 5) Dällenbach, Physik. Zeitschr. **27**, 101, 448, 1926.
- 6) Hittorf, Wied. Ann. **7**, 566, 1879.
- 7) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 271, 1911.
- 8) E. Meyer, Ann. d. Phys. **58**, 297, 1919.
- 9) F. Tank und K. Graf, Helvetica Physica Acta, **2**, 33, 1929.
- 10) R. Seeliger, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **20**, 353, 1923.
- 11) R. Seeliger, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **19**, 222, 1922.
- 12) von Baeyer u. Gehrts, Ber. d. D. Phys. Ges. **12**, 870, 1910.
- 13) Hughes, Proc. Cambr. Phil. Soc. **16**, 167, 1911.
- 14) von Baeyer u. Tool, Ber. d. D. Phys. Ges. **13**, 569, 1911.
- 15) K. Herrmann, Ann. d. Phys. **77**, 503, 1925.

(Eingegangen 2. April 1930.)

Über die Veränderlichkeit der Anzahl freier Metallelektronen mit der Temperatur.

Von H. Margenau¹⁾.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der Fowlerschen Formulierung der Quantenstatistik wird ein Massenwirkungsgesetz angegeben, dem die Metallatome bei ihrer Dissoziation in Ionen und freie Elektronen gehorchen. Es ergibt sich dabei eine sehr einfache Bedingung dafür, daß das Aggregat freie Elektronen enthalte. Ferner wird die Temperaturabhängigkeit der Anzahl der freien Elektronen bei verschiedenen möglichen Werten des Ionisierungspotentials und der Austrittsarbeit untersucht und gefunden, daß diese Anzahl praktisch als konstant betrachtet werden darf.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten der Metalle sind häufig Gegenstand eingehender theoretischer Untersuchungen gewesen. Nach der ursprünglichen Anregung Sommerfelds hat sich dabei die Aufmerksamkeit vorwiegend auf die Veränderlichkeit der freien Weglänge der Leitungselektronen gerichtet. Bezüglich der Anzahl dieser Elektronen wird allgemein die Annahme gemacht, daß sie (bei einwertigen Metallen) gleich der Anzahl der ionisierbaren Atome und von der Temperatur unabhängig sei. Experimentelle Befunde sprechen sehr für die Richtigkeit dieser Mutmaßung; sie entbehrt jedoch der theoretischen Begründung. Im übrigen ist schwer einzusehen, warum, falls bei tieferen Temperaturen alle Metallatome ionisiert sind, diese vollkommene Ionisation trotz des disorganisierenden Einflusses der thermischen Erregung auch bei höheren Temperaturen noch bestehen sollte. Es wird sich im folgenden zeigen, daß dies tatsächlich nicht der Fall ist, daß aber der Temperaturkoeffizient der Anzahl von freien Elektronen klein genug ist, um den üblichen Annahmen praktisch keinen Abbruch zu tun. Wir verstehen unter der Anzahl von freien Elektronen die stationäre Durchschnittszahl von Elektronen, die keinem Atomverbande angehören und daher eine besonders hohe Beweglichkeit besitzen. Damit ist nicht behauptet, daß ein individuelles Teilchen dauernd frei oder dauernd gebunden sein müsse. Bei der Behandlung des vorliegenden Problems wird man eine Methode bevorzugen, welche es gestattet, keine speziellen Annahmen über den Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Metallatomen bzw. Ionen zu machen. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, von der Fowlerschen Formulierung der Quantenstatistik auszugehen. Man kann leicht auf Grund

der von Fowler¹⁾ angegebenen Formeln ein Massenwirkungsgesetz ableiten, dem die Metallatome bei ihrer Dissoziation in Ionen und freie (entartete) Elektronen gehorchen.

1. Allgemeine Formulierungen.

Wir betrachten ein Aggregat von dreierlei Systemen, von denen die erste und zweite Art in freiem Zustande vorkommen oder sich miteinander zur dritten Art verbinden können. Die drei Arten seien fernerhin einfach durch (1), (2), (3) gekennzeichnet. Wir werden sie später mit Ionen, Elektronen und Atomen identifizieren. Ein System (3) ist also jedesmal eine Kombination von je einem System (1) und einem (2). Die Energiewerte, die ein System (1) anzunehmen imstande ist, seien E_σ^1 . Für die entsprechenden Werte der Systeme (2) und (3) schreiben wir E_σ^2 und E_σ^3 . Wenn $E^1 = \sum_\sigma a_\sigma E_\sigma^1$, also die Gesamtenergie aller freien Systeme (1) (a_σ sind die Besetzungszahlen) und $n_1 = \sum a_\sigma$, d. h. ihre Gesamtzahl darstellt, so gelten nach Fowler bei entsprechender Definition von n_2 und n_3 die Formeln:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_r \omega_r^1 \log f_1(\lambda \vartheta E_r^1) \\ n_2 &= \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_r \omega_r^2 \log f_2(\mu \vartheta E_r^2) \\ n_3 &= \lambda \mu \frac{\partial}{\partial (\lambda \mu)} \sum_r \omega_r^3 \log f_3(\lambda \mu \vartheta E_r^3) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$E^1 = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sum_r \omega_r^1 \log f_1(\lambda \vartheta E_r^1) \quad (2)$$

Dabei sind λ , μ und ϑ Sattelpunktwerte von drei Selektorvariablen, die im Integranden des Fowlerschen Ausdrucks für die Gesamtzahl von Komplexionen eines Zustandes der drei Arten von Systemen auftreten. Für die Zwecke der vorliegenden Betrachtung kann ihr Charakter jedoch elementar ermittelt werden. ω_r^σ ist das statistische Gewicht des r ten Zustandes in der durch σ gekennzeichneten Art von Systemen. Die Funktionen f werden von Fowler „erzeugende Funktionen“ genannt und haben bei verschiedenen Arten der Abzählung verschiedene Form. Zählt man alle zu einem vorgegebenen Eigenwert des Aggregates gehörenden Eigenfunktionen (klassische Statistik), so wird

$$f(\lambda \vartheta E_r) = e^{\lambda \vartheta E_r}. \quad (3a)$$

1) R. H. Fowler. Proc. Roy. Soc. A., vol. 113, S. 432 (1926). Siehe auch Fowler, Statistical Mechanics, S. 519 u. ff., bes. S. 533.

1) Sterling Fellow of Yale University.

Läßt man dagegen nur antisymmetrische Eigenfunktionen zu (Fermi-Dirac-Statistik), so ergibt sich

$$f(\lambda \vartheta E_r) = 1 + \lambda \vartheta E_r. \quad (3b)$$

Der untere Index von f in (1) und (2) bezieht sich auf die entsprechende Art von Systemen und deutet an, daß gemäß der für die Systeme gültigen Statistik entweder (3a) oder (3b) gewählt werden muß.

Man erkennt ohne weiteres, daß im Falle der klassischen Statistik die Größe

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_r \omega_r \log f(\lambda \vartheta E_r),$$

die wir F nennen wollen, in die klassische Zustandssumme übergeht. Letztere wird bekanntlich mit Hilfe von ϑ folgendermaßen geschrieben:

$$S = \sum_r \omega_r \vartheta E_r. \quad (4)$$

Diesen Ausdruck erhält man durch Einsetzen von (3a) in F . Für den dreidimensionalen harmonischen Oszillator, dessen Zustandssumme wir später gebrauchen werden, ist bekanntlich

$$\omega_r = \frac{1}{2} (r+1) \cdot (r+2) \text{ und } E_r = r h \nu,$$

so daß

$$S = 1 + 3 \vartheta h \nu + 6 \vartheta^2 h \nu + \dots = \frac{1}{(1 - \vartheta h \nu)^3}. \quad (5)$$

Nach Gleichungen (2), (3a) und (1) wird daher, wenn die Systeme (1) derartige nichtentartete Oszillatoren sind,

$$E^1 = \lambda \vartheta \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{1}{(1 - \vartheta h \nu)^3}; \quad n_1 = \frac{\lambda}{(1 - \vartheta h \nu)^3},$$

$$\frac{n_1 n_2}{n_3} = \frac{\left\{ \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_r \omega_r^1 \log f_1(\lambda \vartheta E_r^1) \right\} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_r \omega_r^2 \log f_2(\mu \vartheta E_r^2) \right\}}{\frac{\partial}{\partial (\lambda \mu)} \sum_r \omega_r^3 \log f_3(\lambda \mu \vartheta E_r^3)}. \quad (7)$$

Wir setzen

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_r \log f_1(\lambda \vartheta E_r^1) = F_1 \text{ usw.}$$

und schreiben (7) in der Form:

$$\frac{n_1 n_2}{n_3} = \frac{F_1 F_2}{F_3}. \quad (7a)$$

Um die F zu bestimmen, sind nähere Festsetzungen über die Systeme zu machen, aus denen sich das Aggregat zusammensetzt. Es seien die Systeme (1) die Gitterionen des Metalles; (2) die freien Elektronen; (3) die nicht ionisierten Atome. Von den Ionen und Atomen nehmen wir von

so daß

$$\frac{E^1}{n_1} = \frac{3 h \nu}{\vartheta - h \nu - 1}.$$

Von dieser Größe wissen wir aber, daß sie für kleine ν gleich $3 k T$ werden muß. Es folgt also

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{3 h \nu}{\vartheta - h \nu - 1} = 3 k T,$$

so daß

$$\vartheta = e^{-\frac{1}{k T}} \quad (6)$$

sein muß. Die Größen λ, μ hängen eng mit den thermodynamischen Potentialen der einzelnen Arten von Systemen zusammen. Sie sind identisch mit den „Entartungsparametern“ A der Sommerfeldschen Theorie¹⁾. Man erkennt dies am einfachsten, indem man z. B. anstatt (1) schreibt:

$$n_{1r} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \omega_r^1 \log f_1(\lambda \vartheta E_r^1),$$

wobei jetzt n_{1r} die Anzahl von Systemen (1) mit Energie E_r^1 bedeuten soll. Dann erhält man im Falle von Nichtentartung und bei der angegebenen Bedeutung von ϑ :

$$n_{1r} = \lambda \omega_r^1 e^{-\frac{E_r^1}{k T}},$$

was bei dem Vergleich mit dem Maxwell'schen Gesetze zu $\lambda = A$ führt. Im entarteten Falle läßt sich Ähnliches beweisen.

2. Herleitung des Massenwirkungsgesetzes.

Um zu einem Massenwirkungsgesetz zu gelangen, kombinieren wir die Formeln (1), indem wir schreiben:

vornherein an, daß sie nicht entartet, von den Elektronen dagegen, daß sie entartet sind. Es ist dies zweifellos ein Mangel der hier angewandten Methode, demzufolge die Resultate beim Übergang zu kleinem n_2 ihre Gültigkeit verlieren. Diese Annahme läßt sich jedoch kaum umgehen. Die Ionen idealisieren wir ferner, indem wir sie als strukturlose Massenpunkte behandeln, die nur dreidimensionaler harmonischer Oszillationen einer einzigen Frequenz (etwa der Grenzfrequenz) ν_1 fähig sind. Ihre Strukturlosigkeit ist physikalisch gleichbedeutend mit

¹⁾ A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. 47, S. 1, (1928).

dem Umstande, daß sie innerhalb des Metalles keinerlei innere Veränderungen erfahren. Die Atome sollen, abgesehen von ihrer Anregbarkeit und Ionisierbarkeit, ähnliche Oszillationen wie die Ionen ausführen. Im übrigen setzen wir zunächst voraus, daß die Atome nur einfach ionisierbar seien. Für Ionen sowohl als auch für Atome ist die erzeugende Funktion durch (3a) gegeben und es gilt gemäß (4)

$$F_1 = S_1; \quad F_3 = S_3.$$

Die Zustandssumme S_1 für die Ionen ist bereits durch Gl. (5) angegeben. Wir erhalten so

$$F_1 = \frac{1}{(1 - \vartheta^{\epsilon_1})^3}. \quad (8)$$

S_3 setzt sich aus zwei Faktoren zusammen, von denen der erste den Oszillationen entspricht und analog (8) gebaut ist, mit dem einzigen Unterschied, daß ν_1 durch ν_3 zu ersetzen ist, um eine etwaige Verschiedenheit der Frequenzen zu berücksichtigen. Der zweite Faktor S_3 trägt den inneren Veränderungen der Atome Rechnung und enthält die Energieniveaus eines gebundenen Valenzelektrons. Wir definieren X als die Ionisierungsarbeit eines Atoms innerhalb des Metallgitters, so daß $-X$ die Gesamtenergie eines Elektrons ist, das sich auf dem niedrigsten Energieniveau eines Metallatoms befindet. Die Energie Null ist dabei offenbar die eines ruhenden Elektrons im kräftefreien Raume. Es sei bemerkt, daß X seiner Definition nach der Ionisierungsarbeit des Metaldampfes analog ist aber nicht numerisch gleich zu sein braucht. Nach Überlegungen von Frenkel¹⁾ würde man erwarten, daß X innerhalb des festen Metalles dem Absolutwerte nach größer ist. Im allgemeinen wird im Innern des Metalles für ein „freies“ Elektron eine von den Ionen herrührende negative potentielle Durchschnittsenergie existieren, die wir mit $-W_a$ bezeichnen (cf. Sommerfeld, loc. cit.). Sowohl von X als auch von W_a soll angenommen werden, daß sie bei der hier erstrebten Annäherung von der Temperatur unabhängig seien.

Bei der Aufstellung der Zustandssumme des Atoms beziehen wir uns bequemerweise auf $-W_a$ als Normalenergie. Setzen wir außerdem ϵ_σ für die Eigenwerte des gebundenen Valenzelektrons, und zwar mit der Verabredung, daß ϵ_σ den Überschuß der Energie des Zustandes σ über die des Grundzustandes bedeute, so stellt sich der zweite Faktor von S_3 dar durch

$$\omega_0 \vartheta^{-(X-W_a)} + \omega_1 \vartheta^{-(X-W_a)+\epsilon_1} + \omega_2 \vartheta^{-(X-W_a)+\epsilon_2} + \dots$$

1) J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. 29, S. 214 (1924).

Wir werden dies in der Folge schreiben:

$$\omega_0 \Omega \vartheta^{-(X-W_a)},$$

wobei

$$\Omega = 1 + \frac{\omega_1}{\omega_0} \vartheta^{\epsilon_1} + \frac{\omega_2}{\omega_0} \vartheta^{\epsilon_2} + \dots \quad (9)$$

Damit erhält man

$$S_3 = \frac{\omega_0 \Omega \vartheta^{-(X-W_a)}}{(1 - \vartheta^{\epsilon_1})^3} = F_3. \quad (10)$$

Beim Einsetzen der theoretischen Werte für die ω und ϵ (der Einfachheit halber etwa die des Wasserstoffs) stößt man auf die bekannte Schwierigkeit der Divergenz von Ω . Wie beseitigen sie durch die folgende einfache Überlegung. Es ist sicherlich unwahrscheinlich, daß ein Atom innerhalb des Metalles in angeregtem Zustande vorkommt. Man wird deshalb nur die ersten Glieder von Ω durch von Null verschiedene statistische Gewichte auszeichnen, obwohl für ein normales Atom theoretisch wie $n(n+1)$ anwachsende ω_n verlangt würden. Sind schon die ersten ϵ groß gegen kT , so ist es zulässig, Ω durch 1 zu ersetzen. Überhaupt verschwindet ja ϑ gemäß (6) für $T \rightarrow 0$. Im umgekehrten Falle dagegen ist ϑ^{ϵ} wenig von 1 verschieden, und die ersten Glieder von Ω vereinigen sich zu einer Konstanten. Allgemein wird Ω zwar temperaturabhängig sein, doch tritt diese Temperaturabhängigkeit sehr stark gegen die von $\vartheta^{-(X-W_a)}$ zurück.

Es bleibt jetzt noch übrig, F_2 zu ermitteln. F_2 ist offenbar durch Gl. (3b) gegeben. Indem wir die Summe über r in ein Integral über den Phasenraum verwandeln und die Größe der Zellen $d\tau$ gleich h^3 annehmen, schreiben wir

$$F_2 = \frac{\hat{c}}{h^3} \int \omega_r \log \left(1 + \mu e^{\frac{-E_r}{kT}} \right) d\tau,$$

wobei wir ϑ durch (6) ausgedrückt haben. ω_r wird hier wegen der zwei Spinmöglichkeiten des Elektrons konstant und gleich 2. Integriert man über das Volumen, benutzt bei der Darstellung des Impulsraumelementes Polarkoordinaten und setzt

$$E_r = \eta = \frac{mv^2}{2},$$

unter v die Geschwindigkeit eines Elektrons verstanden, so erhält man

$$F_2 = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \frac{\hat{c}}{\mu} \int_0^\infty \log \left(1 + \mu e^{\frac{-\eta}{kT}} \right) \bar{\eta} d\eta.$$

Dies geht durch Substitution von $\frac{\eta}{kT} = u$ und

Ausführung der Differentiation nach μ über in

$$F_2 = \frac{4\pi V (2m k T)^{3/2}}{h^3 \mu} \int_0^\infty \frac{u^{1/2}}{\frac{1}{\mu} e^u + 1} du.$$

Der Wert dieses Integrales ist von Sommerfeld¹⁾ angegeben. Es ergibt sich

$$F_2 = \frac{8\pi V}{3 h^3 \mu} (2m k T \log \mu)^{3/2} = \frac{n_2}{\mu}, \quad (11)$$

letzteres wegen der Definition von F_2 und Gl. (1). Aus der zweiten Relation (11) drücken wir μ durch n_2 aus und erhalten damit endlich

$$\mu = e^{\frac{a}{kT} n_1^{1/2}}; \quad a = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2};$$

$$F_2 = n_2 e^{\frac{-a}{kT} n_1^{1/2}}. \quad (12)$$

Hierin ist n_2 auf die Volumeneinheit bezogen, was auch bei n_1 und n_3 vorausgesetzt sein soll. Bei unserm Metall ist $n_1 = n_2 = nN$ und $n_3 = N(1-n)$, wenn N die Anzahl von Atomkernen in der Volumeneinheit und n die Zahl der freien Elektronen pro Atomkern bedeutet.

Durch Einsetzen von (8), (10) und (12) in (7a) entsteht dann

$$\frac{n}{1-n} = \left(\frac{1 - e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_2}{kT}}} \right)^3 \cdot \frac{e^{\frac{-X + W_a - aN^{1/2}n^{1/2}}{kT}}}{\omega_0 \Omega}. \quad (13)$$

3. Diskussion der Formel (13).

Bei der weiteren Diskussion dieser Gleichung soll angenommen werden, daß $\omega_0 \Omega = 1$ und ferner $\nu_1 = \nu_3$. Letzteres ist bestenfalls nur angenähert richtig; gilt es nicht, so wird trotzdem bei tiefen Temperaturen der erste Faktor rechts gleich 1, während er für große T dem konstanten Werte $\left(\frac{\nu_3}{\nu_1} \right)^3$ zustrebt. Auch für mittlere Temperaturen ist er wenig von 1 verschieden und seine Temperaturabhängigkeit, die hier in der Hauptsache interessiert, gering. $a(Nn)^{1/2}$ ist das Gibbssche thermodynamische Potential der Elektronen und heißt bei Sommerfeld W_i . Wir schreiben daher

$$\frac{n}{1-n} = e^{\frac{-X + W_a - W_i(n)}{kT}}. \quad (13a)$$

Das Auftreten von $-W_i$ im Exponenten hat offenbar einen sehr plausiblen physikalischen Sinn. W_i ist bekanntlich der „Grenzwert“ der

Energie der freien Elektronen in der Fermischen Verteilungskurve. Freie Plätze für ein etwa aus dem Atom zu befreiendes Elektron gibt es nur im Gebiete der Energien, die oberhalb W_i liegen. Damit ein Elektron aus dem Atomverband losgelöst werde, muß ihm daher nicht nur die zur klassischen Abtrennung erforderliche Energie $X - W_a$, sondern auch die zur Überschreitung des Grenzwertes nötige Energie W_i erteilt werden.

Man erkennt aus (13a) sofort: Wenn n wesentlich von Null verschieden sein soll, so muß $W_a - X$ eine positive Größe sein. Dies ist aber gleichbedeutend mit dem Umstande, daß die potentielle Energie eines freien Elektrons innerhalb des Metalles kleiner ist als die Energie des im Gitter an das Atom gebundenen Valenzelektrons. Wir finden also hier das von K. F. Herzfeld¹⁾ angegebene Kriterium für die metallische Natur eines Atomaggregates qualitativ wieder.

Ist $X > W_a$, so verliert (13a) seine Gültigkeit, weil das Elektronengas dann nicht mehr notwendig entartet ist. $W_a - W_i$ ist die gesamte Austrittsarbeit (Richardsons Φ), die im Ausdruck für die thermische Elektronenemission auftritt.

Zur allgemeinen Orientierung sei über die Größenordnung der im Exponenten von (13) erscheinenden Parameter folgendes gesagt: kT ist für $T = 1000^\circ K$ gleich 0,08 Elektron-Volt. Von X weiß man, daß es zwischen 5 und 10 Elektron-Volt liegt, während W_a nach den Elektronenbeugungsversuchen im allgemeinen auf etwa 15 Elektron-Volt zu schätzen ist. W_i (1) endlich hat z. B. für Ag ($N = 5,9 \cdot 10^{23}$) den Wert 5,6 Elektron-Volt.

Ist ein gewisser Wert von $W_a - X$ vorgegeben, so kann man n aus (13) bestimmen und weiter durch Einsetzen in die durch Differentiation entstehende Formel

$$\frac{\partial n}{\partial T} = - \frac{n(1-n) \frac{W_a - X - a' n^{1/2}}{kT^2}}{1 + \frac{2}{3}(1-n) \frac{a' n^{1/2}}{kT}}; \quad a' = aN^{1/2}, \quad (14)$$

den Temperaturkoeffizienten von n ermitteln. In der Folge werden wir zwei bei Metallen mögliche Hauptfälle unterscheiden.

I. $W_a > X + W_i$ (1).

Der Exponent von (13) ist stets positiv; n wird nahezu gleich 1. Als numerisches Beispiel wählen wir den nicht unwahrscheinlichen Fall $-X + W_a - W_i(1) \approx 1$ Volt. Dann ergibt sich bei $T = 500^\circ K$ für $\frac{n}{1-n}$ etwa 10^{10} , also $1-n \approx 10^{-10}$,

1) Loc. cit.

1) K. F. Herzfeld, Phys. Rev. **29**, S. 701 (1927).

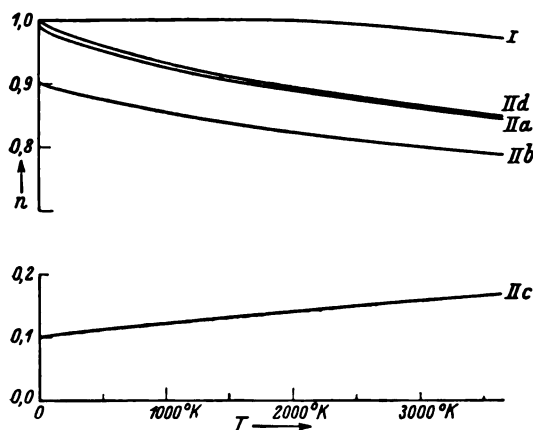
und (14) liefert

$$\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{T=500^\circ K} \approx 10^{-11}/K.$$

Unter diesen Bedingungen ist der Temperaturverlauf von n durch Kurve I der Figur dargestellt.

$$\text{II. } 0 < -X + W_a \leq W_i(1).$$

Hier verschwindet offenbar der Exponent von (13) für einen bestimmten Wert von W_i oder n . Der Temperaturverlauf von n ist jetzt durch Kurven II in der Figur veranschaulicht. Der Exponent



von (13) verschwindet im allgemeinen für $T = 0$, und n strebt damit einem von der Größe $W_a - X$ abhängigen Werte zu. Eine willkürliche Festsetzung von $W_a - X$ ist also gleichbedeutend mit der Fixierung von n für den absoluten Nullpunkt der Temperatur. Letzteren Wert von n werden wir mit n_0 bezeichnen. n_0 ist aus Gl. (13) nicht zu entnehmen, weil der Exponent unbestimmt wird.

Daß durch n_0 ferner auch $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{T=0}$ gegeben ist, erkennt man, wenn man in (13 a) n_0 durch $n_0 + \Delta n$ ersetzt und die linke Seite als langsam veränderlich gegenüber der rechten behandelt. Es ergibt sich dann

$$\log \frac{n_0}{1 - n_0} = - \frac{2 \alpha'}{3 k n_0^{1/2}} \frac{\Delta n}{\Delta T},$$

so daß

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{T=0} &= - \frac{3 k n_0^{1/2}}{2 \alpha'} \log \frac{n_0}{1 - n_0} \\ &\approx - 10^{-4} n_0^{1/2} \log \left(\frac{n_0}{1 - n_0} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

In der Figur stellen die Kurven II a, b, c den Verlauf von n für $n_0 = 0,99$; $0,9$ und $0,1$ unter den Bedingungen dieses Falles dar. Alle Kurven nähern

sich bei hohen Temperaturen asymptotisch dem Werte $n = \frac{1}{2}$. Die Tangenten im Nullpunkte von T werden steiler, je größer n_0 ist und erreichen für $n_0 = 1$ logarithmisch den Wert $-\infty$, wie man aus (15) sieht. Diesen Grenzfall zeigt Kurve II d. Der Zwischenraum zwischen II d und I ist kontinuierlich durch Kurven ausgefüllt, deren Tangenten im Nullpunkte sich dem Wert Null nähern und für welche $-X + W_a - W_i(1) > 0$. Daß n bei höheren Temperaturen stets abnimmt, falls $n_0 > \frac{1}{2}$, ist auf Grund der eingangs erwähnten Überlegung durchaus einleuchtend.

Es wäre endlich noch der Einfluß der in (13) vernachlässigten Faktoren $\frac{1}{\omega_0 \Omega}$ zu untersuchen.

Diese sind von der Größenordnung 1. Setzt man $\omega_0 \Omega = 10$, so werden die Kurven im Durchschnitt etwa doppelt bis dreimal so steil wie die der Figur; ihr Charakter verändert sich nicht wesentlich im Bereich zugänglicher Temperaturen. Sie streben einem kleineren asymptotischen Werte von n für hohe Temperaturen zu.

$$\left(n_\infty = \frac{1}{\omega_0 \Omega + 1} \right).$$

Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{T=0}$

bei einwertigen Metallen zwar einen endlichen, aber bei normalen Temperaturen sehr kleinen Wert hat. Große Werte treten nach (15) nur in einem äußerst kleinen Bereich von Temperaturen in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes auf. Eine numerische Abschätzung lehrt, daß bei allen Anwendungen der Sommerfeldschen Elektronentheorie (insbesondere z. B. beim Peltiereffekt) n als konstant angesehen werden darf¹⁾. Dies ist bekanntlich nicht der Fall, wenn man die Elektronen als ein nicht entartetes Gas auffaßt. Vielmehr hat Waterman²⁾ gezeigt, daß sich dann die Änderung der Leitfähigkeit durch eine Änderung von n mit T allein erklären läßt. Die geringe Veränderlichkeit von n im Falle der Entartung hat natürlich einen ähnlichen Grund wie die geringe spezifische Wärme der Elektronen.

1) Es ist dagegen wahrscheinlich, daß die Abhängigkeit der Größe n von anderen Faktoren, z. B. starkem Druck oder plastischer Deformation, nicht ohne weiteres zu vernachlässigen ist. Vgl. z. B. H. Margenau, Phys. Rev. **33** (1929), S. 1035.

2) A. T. Waterman, Phys. Rev. **22** (1923), S. 259. — Man erhält Watermans Resultat mit Hilfe der hier angewandten Methode, wenn man F_2 gleich der Zustandssumme für klassische, frei bewegliche Partikeln setzt.

Verallgemeinerung.

Es verursacht keinerlei Schwierigkeiten, die hier ausgeführte Rechnung auf zwei- oder mehrwertige Metalle auszudehnen. Bei zweiwertigen Metallen tritt an die Stelle unseres früheren Aggregates ein solches mit vier verschiedenen Arten von Systemen. Im Anschluß an die frühere Bezeichnungsweise sei n_2 die Anzahl der freien Elektronen, n_1 aber jetzt die der doppelt ionisierten, n_3 die der einfach ionisierten und n_4 die der neutralen Atome in der Volumeneinheit. Von Ionen und Atomen nehmen wir an, daß sie nicht entartet sind. Es gelten alle Gleichungen (1); nur ist zu bemerken, daß sich E_r^3 nunmehr auf einfach ionisierte anstatt auf neutrale Atome bezieht. Dazu tritt die Relation

$$n_4 = \lambda \mu^2 \frac{\bar{c}}{\bar{c}(\lambda \mu^2)} \sum_r \omega_r^4 \log f_4(\lambda \mu^2 \vartheta E_r^4).$$

F_1 und F_2 sind unverändert; dagegen erscheint jetzt in F_3 anstatt X die Größe X' , die die Arbeit darstellt, welche an einem im Metallgitter befindlichen, bereits einfach ionisierten Atom geleistet werden muß, um auch das zweite Elektron zu entfernen und es in den ruhenden Zustand im kräftefreien Raum zu versetzen. X soll seine alte Bedeutung beibehalten, ω ist das statistische Gewicht des Grundzustandes des einfach ionisierten Atoms. Die Wahrscheinlichkeit angeregter Zustände sei wiederum Null¹⁾. Behandeln wir wie vorher alle Atome und Ionen als harmonische Oszillatoren, so können wir auf Grund früherer Überlegungen schreiben:

$$F_3 = \left(\frac{\omega}{1 - e^{-\frac{h\nu_3}{kT}}} \right)^3 \cdot e^{-\frac{X' - W_a}{kT}}$$

$$F_4 = \left(\frac{\omega_0}{1 - e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}} \right)^3 \cdot e^{-\frac{X + X' - 2W_a}{kT}}.$$

Setzen wir wieder $\nu_1 = \nu_3 = \nu_4$, was einen abschätzbaren, für unser Resultat belanglosen Fehler verursacht, so gilt

$$\frac{n_4}{n_1 n_2^2} = \frac{F_4}{F_1 F_2^2} = \frac{\omega_0}{n_2^2} \cdot e^{-\frac{X + X' - 2W_a + 2W_i}{kT}} \quad (16)$$

$$\frac{n_3}{n_1 n_2} = \frac{F_3}{F_1 F_2} = \frac{\omega}{n_2} \cdot e^{-\frac{X' - W_a + W_i}{kT}}. \quad (17)$$

Hier hebt sich n_2 beiderseits heraus. Jetzt ist

1) Diese Annahme ist jetzt bedenklicher als vorher.

$n_2 = 2 n_1 + n_3$; $n_1 + n_3 + n_4 = N$. Wir bilden

$$\frac{2 + \frac{n_3}{n_1}}{2 \frac{n_4}{n_1} + \frac{n_3}{n_1}} = \frac{n_2}{2N - n_2}, \quad (18)$$

führen wieder n , die Zahl der freien Elektronen pro Atomkern, ein und nehmen an, daß $\omega = \omega_0 = 1$.

Durch Einsetzen von (16) und (17) in (18) folgt dann

$$\frac{n}{2 - n} = \frac{2 e^{-\frac{X' + W_a - W_i}{kT}} + 1}{2 e^{-\frac{X - W_a + W_i}{kT}} + 1}. \quad (19)$$

Wir dürfen allgemein voraussetzen, daß $X' > X$. Es lassen sich wieder mehrere Fälle unterscheiden, die am besten getrennt diskutiert werden.

I. $W_a > X' + W_i$ (2).

Da dann sicher $W_a > X$, wird der Nenner von (19) bei normalen Temperaturen wenig von 1 verschieden. Es ergeben sich im wesentlichen alle Konsequenzen der Behandlung einwertiger Metalle, jedoch mit dem Unterschied, daß bei nicht zu hohen Temperaturen $n \approx 2$ anstatt 1 und daß es asymptotisch bei großem T dem Werte $\frac{3}{2}$ zustrebt.

II. $W_a < X$.

Jetzt kann man im Zähler von (19) die Exponentialfunktion gegen 1 und im Nenner 1 gegen die Exponentialfunktion streichen. Man sieht dann, daß die rechte Seite und damit n sehr klein wird; das Aggregat ist kein Metall.

III. $X' > W_a > X + W_i$ (1).

Es verschwinden jetzt in grober Näherung beide Exponentialfunktionen von (19) und $\frac{n}{2 - n} \approx 1$, wie man erwarten muß.

Wir betrachten endlich noch zwei interessantere Übergangsfälle, die den Kurven II in der Figur entsprechen und bei denen n größerer Variationen fähig ist. Es wird sich zeigen, daß sie sich auf die früheren Verhältnisse zurückführen lassen.

IV. $X' > W_a > X$, aber $X + W_i$ (1) $> W_a$.

Es gilt jetzt

$$\frac{n}{2 - n} = \frac{1}{2 e^{-\frac{X - W_a + W_i}{kT}} + 1}.$$

Dies läßt sich aber umformen in

$$\frac{n}{1-n} = e^{\frac{-X + W_a - W_i}{kT}},$$

was genau mit Gl. (13 a) übereinstimmt.

Hier stellen also, je nach der Wahl von n_0 , die Kurven II wiederum die Temperaturabhängigkeit dar.

V. $W_a > X'$, aber $W_a < X' + W_i$ (2).

(19) reduziert sich auf

$$\frac{n}{2-n} = 1 + 2e^{\frac{-X' + W_a - W_i}{kT}},$$

so daß

$$\frac{n-1}{2-n} = e^{\frac{-X' + W_a - W_i}{kT}}.$$

Ersetzt man hier $n-1$ durch n' , so hat auch diese Gleichung dieselbe Form wie (13 a). Das Vorhandensein einer weiteren Art von Ionen verändert also keineswegs die in der Figur dargestellte Temperaturabhängigkeit von n . Die Übertragung der Rechnung auf drei- und mehrwertige Metalle ist einfach, liefert jedoch nichts wesentlich Neues.

Numerische Überlegungen sind bei der gegenwärtigen Ungewißheit über den Wert von W_a zwecklos. Wenn die von Rosenfeld und Witmer¹⁾ auf Grund der Ruppischen Versuche ausgerechneten Werte ungefähr richtig sind, so ergibt sich, daß das Verhalten von n für die meisten Metalle durch Kurve I charakterisiert wird.

Die vorstehenden Betrachtungen führen zu dem Schlusse, daß die in den Anwendungen der Sommerfeldschen Metalltheorie gemachte Annahme, n sei wenig abhängig von T , praktisch gerechtfertigt ist.

Zur Kritik der hier befolgten Methode ist noch folgendes zu betonen: Wir haben die Frage nach der Anzahl der „freien“ Elektronen durchaus im Sinne der chemischen Massenwirkungsprobleme behandelt, wobei wir die Fermische Statistik an die Stelle der Boltzmannschen gesetzt haben. In den chemischen Problemen wird aber der Raum, in dem die Massenteilchen zusammenstoßen, als kräftefrei und der Zustand als äußerst verdünnt angenommen. Die Bedingungen im Metallinnern sind davon so sehr wie möglich verschieden. Elektronen und Ionen befinden sich in dichtester Packung, die Elektronen unterliegen dauernd dem starken periodischen Potentialfelde des Ionengitters. Unsere

1) L. Rosenfeld u. E. E. Witmer, Zeitschr. f. Phys. **49**, S. 543, (1928).

Methode berücksichtigt nicht, wie Bloch¹⁾ und Peierls²⁾ es versucht haben, den Einfluß dieses Potentialfeldes.

Unsern Betrachtungen liegen die einfachen Vorstellungen der Sommerfeldschen Theorie mit ihrer summarischen Unterscheidung von Ionen bzw. Atomen und freien, gleichförmig im isotropen Raum verteilten Leitungselektronen zugrunde. Verläßt man den Boden dieser Vorstellungen, so verlieren die Frage nach der Anzahl der freien Elektronen und unser Problem zugleich ihren Sinn.

Es ist mir ein Bedürfnis, der Yale Universität, die mir durch Verleihung eines Stipendiums den Aufenthalt in Europa ermöglichte, meinen Dank auszusprechen.

1) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **52**, S. 555, (1929).

2) R. Peierls, Ann. d. Phys. (5), **4**, S. 121, (1930).

(Eingegangen 24. März 1930.)

Über das Dipolmoment homologer Reihen.

Von P. C. Mahanti.

1. Einleitung.

Im Jahre 1925 machte P. Debye¹⁾ auf die Tatsache aufmerksam, daß Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol fast dasselbe Dipolmoment besitzen, wie es aus Messungen von Philip²⁾ an Flüssigkeiten berechnet wurde. Ich³⁾ habe die Dipolmomente einer Reihe höherer normaler und iso-Alkohole nach einer abgeänderten Nernstischen Brückenmethode gemessen. Es wurde darauf hingewiesen, daß alle gesättigten, normalen Alkohole⁴⁾, unabhängig, ob mit kurzer oder langer Kohlenstoffkette, ob offen oder geschlossen, fast dasselbe Dipolmoment haben, was anzeigt, daß das Moment hauptsächlich durch die OH-Gruppe in den Molekülen hervorgerufen wird. Neuerdings wurde von Miles⁵⁾ die Überlagerungsmethode zur Bestimmung der Dipolmomente von Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylalkohol im Dampfzustand benutzt. Seine Re-

1) P. Debye, Handbuch der Radiologie, **6**, 633, 1925.

2) Philip, Zeitschr. f. phys. Chem., **24**, 18, 1897.

3) Mahanti, Das Gupta, Ind. Journ. Phys. **3**, 467, 1929. — Journ. Ind. Chem. Soc., **6**, 743, 1929.

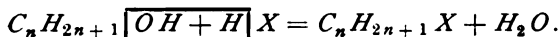
4) P. N. Ghosh, Nature **123**, 413, 1929.

5) J. B. Miles, Phys. Rev. **34**, 964, 1929.

sultate sind ähnlich und stehen innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit den Werten, die ich an Flüssigkeiten gefunden habe.

Bei Betrachtung der Ergebnisse früherer Forscher findet man, daß im Falle von homologen Reihen, die dieselben polaren Gruppen enthalten, die Dipolmomente untereinander gleich sind. Daher sind im Falle der Ester die Dipolmomente von Methyl- und Äthylacetat¹⁾ von derselben Größenordnung, während die von Methyl- und Äthylbenzoat²⁾ dieselben sind, wie auch die von Methyl- und Äthylcyanid³⁾. Ebenso haben Nitroderivate, z. B. Nitromethan, Nitroäthan, Nitrobenzol⁴⁾, α -Nitronaphthalin⁵⁾ und *o*-Nitrotoluol⁶⁾ fast dasselbe Dipolmoment. Es wurde auch beobachtet, daß die Größe des Dipolmomentes verschieden ist für die verschiedenen homologen Reihen und bestimmt ist durch die Besonderheit der Atome, die in oder nahe der polaren Gruppe liegen, unabhängig von der Länge der Kohlenstoffkette in dem restlichen Kohlenwasserstoffmolekül.

Es ist daher von Interesse, zu untersuchen, ob das Dipolmoment konstant bleibt, wenn eine nichtpolare Gruppe an Stelle eines *H*-Atoms in das homologe Kohlenwasserstoffmolekül substituiert wird. Daher ist



Abgesehen von den letzten Arbeiten von Miles wurde bei der bis jetzt in dieser Richtung angestellten Forschung die Nernstsche Brückenmethode verwendet. Alle Messungen wurden an Flüssigkeiten vorgenommen. Die Dipolmomente wurden daher aus den Messungen ihrer Dielektrizitätskonstante in nichtpolaren Lösungen und aus ihrem Brechungsindex berechnet, der auf unendlich lange Wellenlängen extrapoliert werden sollte, ganz in Übereinstimmung mit der Theorie; aber eine solche Extrapolation wurde in keinem Falle ausgeführt und der Brechungsindex für gewöhnliche Wellenlängen bei der Berechnung angewandt. Außerdem wurden sie in allen Fällen als nichtassoziierte Flüssigkeitsgemische angenommen, und der Wert der Dielektrizitätskonstante für das polare Molekül wurde durch Extrapolieren des Wertes der Dielektrizitätskonstante des Gemisches auf die Konzentration Null gefunden. Die Entwicklung in den Experimenten hat es jedoch ermöglicht, die Dipolmomente von

Molekülen in dampfförmigem Zustande aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante nach der Debyeschen Theorie zu messen und so die oben beschriebene Annahme zu umgehen. Daher wurde eine Überlagerungsmethode entwickelt, um die Dipolmomente der Moleküle im Dampfzustand zu bestimmen.

Theoretisches.

Es mag hier gleich zu Anfang darauf hingewiesen werden, daß die weiter unten stehende Gleichung (1), die von Debye unter Annahme fester Dipole, unterworfen der klassischen Verteilung von Maxwell-Boltzmann, abgeleitet wurde, durch R. de L. Kronig¹⁾, Mensing und Pauli²⁾ und Van Vleck³⁾ vom Standpunkte der neuen Quantenmechanik bestätigt wurde, während Manneback⁴⁾ dasselbe Resultat auf Grund der Schrödingerschen Wellenmechanik ableiten konnte. Es kann daher gesagt werden, daß die Debyesche Gleichung in bester Übereinstimmung mit den neuen Auffassungen steht; sie soll daher die Grundlage der hier vorgebrachten Messungen bilden.

Es wurde durch Debye⁵⁾ gezeigt, daß Moleküle, die feste Dipolmomente haben, eine Polarisation zeigen, die sowohl durch Deformation der Elektronenhülle im Sinne von Clausius und Mosotti erzeugt wird, als auch durch Orientierung der Dipole, die umso größer wird, je kleiner die durch den Temperatureffekt hervorgerufene Störung ist. Nach seiner Ansicht ist daher die Molekularpolarisation *P* gegeben durch

$$P = \frac{4\pi}{3} N \left(a_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (1)$$

wo *N* die Avogadro'sche Zahl, *k* die Boltzmannsche Konstante, *T* die absolute Temperatur und μ das Dipolmoment bedeutet. Der Faktor *a*₀ stellt den Deformierungsanteil dar und der Faktor $\frac{\mu^2}{3kT}$ den Orientierungsanteil.

Wenn man die Clausius- und Mosottischen Annahmen über das innere Feld gelten läßt, so kann man den Wert für *P* aus Messungen der Dielektrizitätskonstante ϵ und der Dichte ρ des Dampfes bei jeder Temperatur berechnen durch die Formel

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}. \quad (2)$$

1) Krichma und Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2414, 1927.

2) Kerr, Journ. Chem. Soc. **129**, 2796, 1926.

3) Pohrt, Ann. d. Phys. **42**, 569, 1913.

4) Debye, Handbuch d. Radiologie **6**, 597, 1925.

5) K. Höjendahl, Doct. Dissertat. Kopenhagen, 1928.

6) Williams und Schwingel, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 362, 1928.

1) R. de L. Kronig, Proc. Nat. Acad. Sci. **12**, 488 u. 608, 1926.

2) Mensing und Pauli, Phys. Zeitschr. **27**, 509, 1926.

3) Van Vleck, Phys. Rev. **30**, 31, 1927.

4) C. Manneback, Phys. Zeitschr. **27**, 563, 1926.

5) P. Debye, Polare Molekeln, 1929.

Im Falle von Dämpfen kann man jedoch die gegenseitige Einwirkung vernachlässigen, so daß wir in der Lage sind, die Molekularpolarisation P durch die Beziehung zu geben:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\varrho} \quad (3)$$

Werden ferner die idealen Gasgesetze angewandt, wonach

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{p_0 T}{p T_0} \cdot \frac{1}{\varrho_0},$$

so wird

$$P = \frac{\epsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\varrho_0} \cdot \frac{p_0 T}{p T_0} \quad (4)$$

Substituiert man jetzt diesen Wert für P in der Gleichung (1), so erhalten wir

$$\frac{\epsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\varrho_0} \cdot \frac{p_0 T}{p T_0} = \frac{4\pi}{3} N \left(a_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

oder

$$\frac{(\epsilon - 1) \cdot p_0 T}{3 \cdot p T_0} = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\varrho_0}{M} \left(a_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = A + \frac{B}{T} \quad (5)$$

worin

$$A = \frac{4\pi N \cdot \varrho_0}{M} \cdot a_0$$

$$B = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N}{k} \cdot \frac{\varrho_0}{M} \cdot \mu^2.$$

Setzt man

$$y' = (\epsilon - 1) \frac{p_0 T}{p T_0},$$

so erhalten wir

$$y' = A + \frac{B}{T}$$

oder

$$y' T = AT + B \quad (6)$$

oder

$$y = AT + B$$

(wenn $y' T = y$).

Nimmt man daher die Achsen eines Koordinatensystems als y und T an, und setzt man die Werte für verschiedene Temperaturen ein, so erhalten wir eine gerade Linie, und der Schnittpunkt dieser Linie mit der y -Achse gibt den Wert für B , womit man μ ausrechnen kann mittels der Beziehung

$$B = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N}{k} \cdot \frac{\varrho_0}{M} \cdot \mu^2$$

oder

$$\mu^2 = \frac{3}{4k} \cdot \frac{k}{N} \cdot \frac{M}{\varrho_0} \cdot B = 1,208 \times 10^{-36} B \quad (7)$$

da

$$\frac{M}{\varrho_0} = 22,4 \times 10^3 \text{ c. c.};$$

$$k = 1,37 \times 10^{-16} \text{ und } N = 6,06 \times 10^{23}.$$

Gleichung (7) zeigt, daß μ von der Größenordnung 10^{-18} e. s. E. wird, was ja auch erwartet werden konnte aus der Überlegung, daß das Dipolmoment das Produkt aus Entfernung der beiden entgegengesetzten Ladungen (ungefähre Moleküldimension 10^{-8} cm) und der Ladungsmenge (ca. $4,774 \cdot 10^{-10}$ e. s. E.) ist.

Die Neigung der geraden Linie gibt den Wert für A an, woraus man a_0 und folglich auch $\epsilon_0 - 1$ ausrechnen kann. Hierbei ist ϵ_0 der Wert der Dielektrizitätskonstante bei normalen Druck- und Temperaturverhältnissen. Daher ist

$$a_0 = 2,94 \times 10^{-21} (\epsilon_0 - 1).$$

Es wird

$$a_0 = A \cdot \frac{M}{\varrho_0} \cdot \frac{1}{4kN}$$

$$= A \times 2,94 \times 10^{-21}$$

$$\epsilon_0 - 1 = A. \quad (8)$$

Experimentelle Anordnung.

Das Prinzip der Überlagerungsmethode, die von Pungs und Preuner¹⁾ entwickelt wurde, um sehr kleine Kapazitäten zu messen und durch Weigt²⁾, Zahn³⁾ und andere verbessert wurde, um die Temperatureffekte der Dielektrizitätskonstante von Gasen und Dämpfen zu messen, wurde hier angewandt.

Die Anlage besteht aus drei Schwingungssystemen. Zwei von diesen sind Hochfrequenz-Röhrengeneratoren, die lose miteinander gekoppelt sind. Das dritte ist ebenfalls ein Röhrengenerator, wird jedoch zur Aufrechterhaltung einer Stimmgabelschwingung von 1024 Hertz nach der Eckardtschen Methode⁴⁾ benutzt.

1. Meßkreis.

In Fig. 1 wird ein Diagramm des Meßkreises gegeben. Die zwei Generatorkreise I und II sind elektromagnetisch mit einem Detektorverstärker gekoppelt, der eine Verstärkerröhre und eine Telefunk-Arkolette enthält. Die Generatorkreise sind Telefunk R.E. 144 mit 100 Volt Anodenspannung und ungefähr 4 Volt Fadenspannung. Die Verstärkerröhre ist eine Telefunk R.E. 073 d-Röhre mit 15 Volt Anodenspannung und ungefähr 3 Volt Fadenspannung. Durch die besondere Charakteristik der benutzten Röhren ist eine Gittervorspannung nicht nötig, wodurch eine mögliche Fehlerquelle fortfällt. Die Charakteristik ist bei den vorliegenden Be-

1) Pungs und Preuner, Phys. Zeitschr. **20**, 543, 1919.

2) H. Weigt, Phys. Zeitschr. **22**, 643, 1921.

3) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.

4) Eckardt, J. O. S. A. and R. S. I. **6**, 949, 1922.

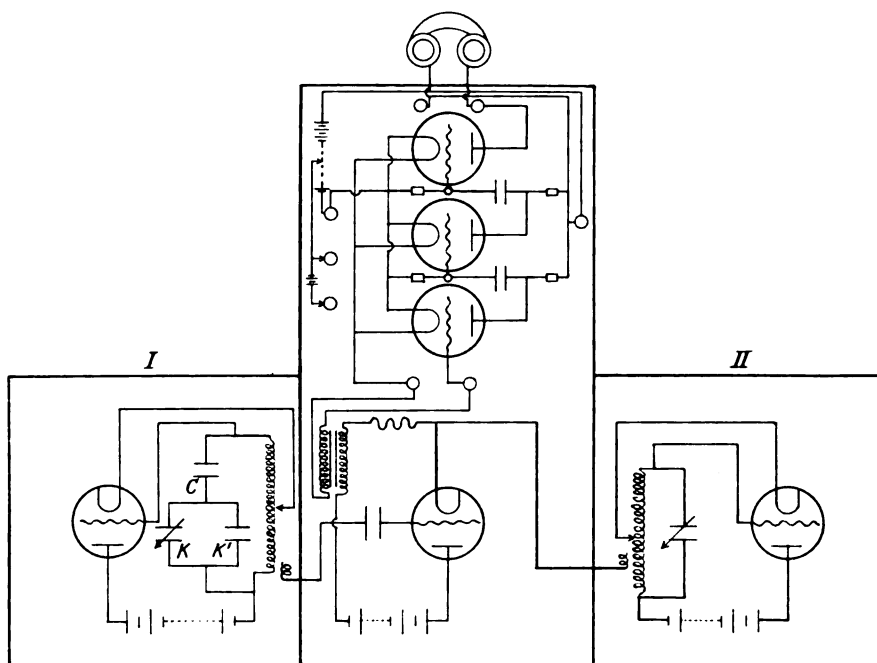


Fig. 1.

dingungen sehr gerade. Die im Stimmgabelkreis benutzte Röhre ist eine Philips B 403, die während der Untersuchungen, die ungefähr ein Jahr dauerten, sehr befriedigend arbeitete.

Die verschiedenen Teile des Meßkreises wurden vorsichtig gegen Streukapazität geschützt, indem der ganze Apparat in Zinkblechkasten eingebaut und gut geerdet wurde. Die zwei Erregerkreise und der Detektorverstärker waren gesondert eingeschlossen. Alle Verbindungen bestanden entweder aus starken Kupferstäben oder aus Glazitdrähten. Durch Anbringen von CaCl_2 -Gefäßen im Inneren der Kasten wurde für ständiges Trockensein der Spulen, der Isolation und der Widerstände gesorgt. Alle variablen Kondensatoren konnten von außen mit Hilfe von isolierten Stäben betätigt werden.

Die Frequenz des Generatorkreises I ist von der Größenordnung $1,5 \cdot 10^6$. Diese Frequenz wurde nach verschiedenen Versuchen mit anderen Frequenzen gewählt. Bekanntlich wird die ganze Anordnung umso empfindlicher, je höher die Frequenz ist. Aber bei sehr hohen Frequenzen werden die Schwingungen leicht beeinflusst durch ganz kleine Änderungen in der Mischung. Daher wurde diese spezielle Frequenz so gewählt, daß sie einerseits noch nicht zu sehr von solchen kleinen Änderungen abhängt, andererseits aber empfindlich genug für die zu messenden kleinen Effekte ist. Während der Messungen wird der Kreis I konstant gehalten, während Kreis II auf eine Frequenz eingestellt wird, die um etwa 1000 von der des Kreises I

differiert. Die Wahl dieser Frequenzdifferenz ist ebenfalls auf Grund einer Reihe Versuche erfolgt. Bekanntlich ist die Änderung des Schwingungstones mit der Kapazität kleiner bei kleineren Frequenzen und nur, wenn der Schwingungston eine hohe Frequenz hat, ist Proportionalität vorhanden. Bei ungefähr 1000 sind diese Verhältnisse erreicht. Es wurde daher eine Stimmgabel von 1024 Hertz gewählt, um mit ihr den Schwingungston zu vergleichen.

Das System der Kondensatoren im Kreis I besteht aus drei Kondensatoren (K , K' und C), wie in Fig. 1 gezeigt wird. K' ist ein Dubilier-Glimmerkondensator, Type 620. Der Kondensator K ist ein Präzisionskondensator nach dem Bureau of Standards, ein variabler Luftkondensator, hergestellt bei Leeds und Northrup. Ein Eichschein gibt die der Skala entsprechende Kapazität an. Eine Feineinstellungsschraube erlaubt Ablesungen von Kapazitäten bis auf $0,05 \mu\mu\text{F}$, und die Werte sind genau auf $\pm 1 \mu\mu\text{F}$. Die maximale Kapazität dieses Kondensators ist $1134 \mu\mu\text{F}$. Die Kapazität ($K + K'$) ist in Serie geschaltet mit dem Meßkondensator. Benutzt man die Methode der konstanten Schwebungen, so bleibt die Totalkapazität ständig konstant, und auf diese Weise ist jeder Fehler, der durch Frequenzänderung der Kapazität entstehen könnte, vermieden. Um mögliche Änderungen im Schwingungskreis mit der Zeit zu kompensieren, kann die Streukapazität und damit die Frequenz des Kreises II von außen geändert werden, und zwar mittels einer kleinen Messingschraube, die

durch einen Hartgummistab von außen gedreht und dadurch dem Schwingungskreis angenähert oder entfernt werden kann.

2. Der Meßkondensator.

Da Messing und Kupfer durch die organischen Substanzen, die hier benutzt wurden, angegriffen werden, verwendete ich für den Kondensator reines Nickel. Aus Bequemlichkeitsgründen in der Handhabung wurde schließlich ein Parallelplattensystem gewählt. Fig. 2 zeigt die Anordnung des Kondensators.

Das äußere Plattensystem: Es besteht aus 18 kreisförmigen Scheiben von 39 mm Durchmesser und 0,5 mm Dicke und hat drei Löcher von 3 mm Durchmesser, die sich in der Nähe des Randes je 120° voneinander entfernt befinden. Drei Stangen aus reinem Nickel gehen durch diese Löcher. Distanzringe aus dem gleichen Material halten die Platten, abgesehen von den

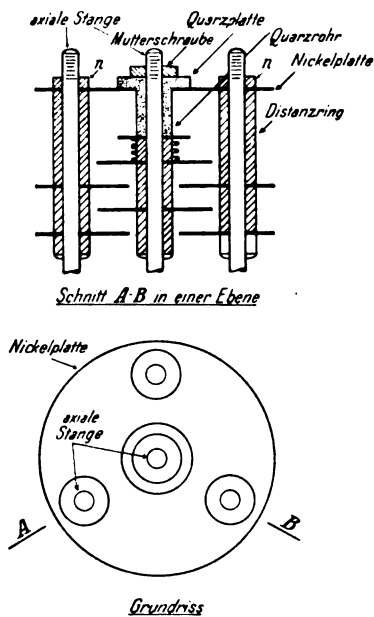


Fig. 2.

zwei äußersten, genau auf eine Entfernung von 2,5 mm. Das Ganze wird festgehalten durch passende Schrauben. Ferner ist in der Mitte ein weiteres Loch von 5 mm Durchmesser zur besseren Anordnung der inneren Platten.

Das innere Plattensystem: Es besteht aus sieben kreisförmigen Scheiben von 17 mm Durchmesser. Alle Scheiben sind parallel und durch geeignete Distanzstücke auf 2,5 mm Abstand gehalten.

Isolation: An jedem Ende der Stange, welche die Achse des inneren Plattensystemes bildet, ist ein Quarzrohr angebracht, das diese Achse

von den äußeren Platten des anderen Systemes isoliert. Eine Scheibe aus gegossenem Quarz mit einem Loch in der Mitte liegt auf der Stange und hält die Platte in Lage. Eine Mutterschraube hält beide Plattensysteme gegenseitig in starrer Lage. Eine kleine Feder ist zwischen dem Quarzrohr und der ersten Platte des inneren Systemes angebracht, um die Spannung beim Erhitzen auszugleichen.

Der so gebaute Kondensator ist in ein Glasrohr eingeschmolzen, das oben einen Hahn hat und mit der Pumpe und dem Meßsystem verbunden ist. Zwei Platindrähte sind oben in das Glasrohr eingeschmolzen und dann mit dem Schwingungskreis I verbunden, wie es Fig. 1 zeigt.

Ausführung der Messungen.

Die genaue Bestimmung der Dielektrizitätskonstante hängt sowohl von einer sorgfältigen Eichung der Kondensatoren im Generatorkreis I, als auch von einer stetigen und genauen Messung der Temperatur sowie von einer richtigen Abschätzung des Dampfdruckes zur Zeit der Beobachtung ab.

1. Eichung des Kondensators.

Die Eichung der Kondensatoren wurde bezüglich des Standardkondensators mit Hilfe einer Substitutionsmethode ausgeführt. Für den festen Kondensator K' im Kreise I wurde eine Reihe von Dubilier Glimmerkondensatoren, Typ 620, sorgfältig geeicht, wobei der größte einen Wert von ungefähr $5000 \mu\text{F}$ und der kleinste einen solchen von ungefähr $1000 \mu\text{F}$ hatte. Dieser Letztere wurde zuerst in Einheiten des Standardkondensators geeicht. Zu diesem Zwecke wurde dem Kondensator eine bestimmte Stellung gegeben und die beiden Kreise zum Schwingen gebracht. Die Schwingungsfrequenz der zwei Kreise wird der Frequenz der Stimmgabel, angenähert durch den dritten Generatorkreis, gleich gemacht, indem man verändert bis keine akustischen Schwingungen mehr hörbar sind. Dann wird der $1000 \mu\text{F}$ -Kondensator dem Standardkondensator mit Hilfe eines Quecksilberschalters parallel geschaltet. Dies kann durch eine besondere Vorrichtung von außen her erfolgen. Das Einführen des $1000 \mu\text{F}$ -Kondensators zerstört die Schwebungslosigkeit, und der Standardkondensator wird so lange geändert, bis sie wieder erreicht ist. Die Änderung in der Ablesung des Standardkondensators gibt den geeichten Wert des $1000 \mu\text{F}$ -Kondensators an. Dieses Vorgehen geschieht innerhalb 3 bis 4 Minuten, während dieser Zeit bleiben die Verhältnisse in den Kreisen konstant. Die Eichung wurde mehrere Male während der Untersuchung vor-

genommen, um die Werte zu kontrollieren. Die übrigen Kondensatoren wurden in ähnlicher Art geeicht. Der Grund für die Eichung einer Serie von Kondensatoren ist der, daß mit Hilfe des $1134 \mu\text{F}$ Standardkondensators ein Kondensator von großer Kapazität, wie er gewöhnlich als fester Kondensator während der Untersuchung der verschiedenen Dämpfe gebraucht wird, nicht direkt durch Substitution geeicht werden kann. Die Eichung des Meßkondensators benötigt ein ähnliches Vorgehen. Die Gesamtkapazität des Kondensators, auf diese Weise bestimmt, wurde zu $125,88 \mu\text{F}$ gefunden. Die Kapazität der Zuführungen wurde so bestimmt, daß eine Zuführung der gleichen Länge und der gleichen Anordnung extra hergestellt und gemessen wurde. Die Zuführungskapazität war dann $5,85 \mu\text{F}$. Die Kapazität des Teiles, der durch die Quarzröhre und Scheiben ausgefüllt wird, wurde angenähert zu $0,15 \mu\text{F}$ berechnet. Die gesamte Kapazität, welche bei der Einführung des Gases in den Meßkondensator nicht geändert wird, wird daher $6 \mu\text{F}$. Um die veränderliche Kapazität zu erhalten, d. h. die effektive Kapazität C_0 des Meßkondensators, muß dieser Betrag von der Gesamtkapazität abgezogen werden. Der effektive Wert des Meßkondensators ist daher $C_0 = 119,88 \mu\text{F}$.

2. Temperaturmessungen.

Um einen Streukapazitätseffekt, hervorgerufen durch die Anwesenheit von Leitern in der Nähe des Meßkondensators, zu vermeiden, wurde die Methode der Temperaturmessungen durch Umwickeln eines Platindrahtes um den Kondensator nicht angewandt. Ein Kupfer-Konstantan-Thermo-Element, in Verbindung mit einem spannungsempfindlichen Galvanometer, einem Potentiometer und einem Weston Normal-Kadmiumelement, wurden verwandt. Der Potentialfall pro Zentimeter des Potentiometerdrahtes ist so gewählt, daß eine Temperaturänderung von $0,1^\circ\text{C}$ leicht nachgewiesen werden kann. Das Thermo-Element wurde zuerst geeicht; die erhaltenen Werte stimmten sehr gut überein mit denen von L. H. Adams¹⁾. Daher wurde bei der Temperaturmessung nur die thermo-elektromagnetische Kraft in Mikrovolt genau gemessen und die dazu gehörigen Temperaturen aus Adams' Tabelle entnommen. Es möge jedoch bemerkt werden, daß die Konstanz der Temperatur wichtiger ist als die Kenntnis ihres absoluten Wertes. Zu diesem Zweck wurde ein elektrisch geheiztes Ölbad großer Kapazität gewählt, und eine Temperaturkontrolle ergab befriedigende Resultate. Um

eine sichere Temperaturkonstanz zu haben, wurde das Bad mit einem bestimmten Strom während mindestens 20 Stunden vor der Beobachtung geheizt und mit Hilfe eines kleinen Motors ständig gerührt. Erst wenn die Temperatur als konstant befunden wird, kann die Beobachtung begonnen werden. So konnten nur die Messungen an einer einzigen Temperatur an einem Tage ausgeführt werden.

3. Druckmessung.

Der Druck des Gases im Meßkondensator während der Beobachtungszeit kann mit Hilfe eines Kathetometers auf $0,5 \text{ mm}$ an einem Quecksilbermanometer abgelesen werden. Wo die geringste Möglichkeit vorlag, daß der organische Dampf das Quecksilber angreifen könnte, wurden besondere Anordnungen getroffen.

4. Beobachtungsmethode.

War die Temperatur des Bades konstant, so wurden die Schwingkreise eingeschaltet und ungefähr eine halbe Stunde schwingen gelassen, bevor mit der Beobachtung begonnen wurde, um sicher zu sein, daß die Schwingbedingung konstant war. Darauf wurde der Kondensator auf $0,001 \text{ mm}$ Druck evakuiert. Das Bad wird dann abgestellt, das Thermo-Element herausgenommen, die Schwebungsfrequenz der beiden Generatoren auf Schwebungslosigkeit gegenüber der Stimmgabel eingestellt, wobei der Standardkondensator eine feste Stellung einnimmt. Dann wird das Gas in den Meßkondensator eingeführt und der Standard-Kondensator verstellt bis Schwebungslosigkeit im Telephon eintritt. Der Druck des Dampfes im Meßkondensator wird durch Ablesen der Quecksilberhöhe im Manometer kurz vor und kurz nach Einführung des Gases bestimmt. Der Kondensator wird wieder evakuiert und das Bad angereicht, um es für die nächste Beobachtung bereit zu machen. Jede Beobachtung kann in ungefähr 3 Minuten ausgeführt werden, während welchen der Kreis vollkommen konstant bleibt. Bei jeder Temperatur wurden im allgemeinen fünf bis zehn Beobachtungen gemacht.

Die Ablesungen wurden während der ruhigen Nachtstunden ausgeführt, während deren keine Quelle für äußere Störungen im Hause vorhanden ist. Die geringste Veränderung der Schwebungslosigkeit im Telephon konnte leicht bemerkt werden.

Bei Verbindungen mit hohem Siedepunkt und geringem Dampfdruck wurden einige Teile des Glasrohres elektrisch geheizt, um Kondensation an den Wänden zu vermeiden. Vor Beginn mit einem neuen Dampf wurde das Verhalten des Apparates und die Zuverlässigkeit der Eichung nachgeprüft, indem die Dielektrizitätskonstante

1) L. H. Adams, Amer. Inst. Min. and Mot. Eng. (Pyrometry), 165, 1920.

Experimentelle Ergebnisse.

Die benutzten Chemikalien wurden von Kahlbaum bezogen. Sie waren von besonders reiner Qualität.

Tabelle I.

Verbindung	Temperatur	$(\epsilon - 1) \frac{p_0 T}{p T_0}$	Y
Methylchlorid (CH_3Cl)	126,0	,01301	3,85
	325,0	,01200	3,90
	352,5	,01120	3,95
	375,0	,01064	3,99
	403,5	,01001	4,04
Methylbromid (CH_3Br)	301,0	,01086	3,27
	323,5	,01023	3,31
	358,0	,00944	3,38
	377,0	,00907	3,42
	417,0	,00840	3,50
Methyljodid (CH_3I)	304,0	,00967	2,94
	328,0	,00914	3,00
	355,0	,00865	3,07
	395,0	,00802	3,17
	417,0	,00772	3,22
Äthylchlorid (C_2H_5Cl)	304,0	,01355	4,12
	335,0	,01254	4,20
	367,2	,01169	4,29
	395,9	,01104	4,37
	420,5	,01054	4,43
Äthylbromid (C_2H_5Br)	301,0	,01162	3,50
	332,5	,01080	3,59
	358,0	,01022	3,66
	393,0	,00957	3,76
	418,5	,00915	3,83
Äthyljodid (C_2H_5I)	306,0	,01049	3,21
	325,5	,01008	3,28
	350,0	,00960	3,36
	374,0	,00920	3,44
	403,5	,00877	3,54
<i>n</i> -Propylchlorid (C_3H_7Cl)	304,0	,01428	4,34
	310,0	,01406	4,36
	337,4	,01316	4,44
	378,2	,01206	4,56
	402,0	,01152	4,63
<i>n</i> -Propylbromid (C_3H_7Br)	302,0	,01195	3,61
	327,0	,01128	3,69
	352,0	,01071	3,77
	384,5	,01007	3,87
	416,0	,00954	3,94
<i>n</i> -Propyljodid (C_3H_7I)	305,5	,01076	3,29
	323,0	,01037	3,35
	350,5	,00984	3,45
	379,0	,00937	3,55
	404,0	,00901	3,64
Allylchlorid (C_3H_5Cl)	304,0	,01405	4,27
	343,4	,01278	4,39
	384,0	,01174	4,51
	393,0	,01155	4,54
	420,0	,01100	4,62

Tabelle II.

Verbindung	A	B	$\mu \times 10^{18}$
CH_3Cl	,001790	3,32	2,002
CH_3Br	,002000	2,64	1,786
CH_3I	,002488	2,18	1,623
C_2H_5Cl	,002596	3,30	1,997
C_2H_5Br	,002814	2,65	1,789
C_2H_5I	,003349	2,18	1,623
<i>n</i> - C_3H_7Cl	,003005	3,40	2,028
<i>n</i> - C_3H_7Br	,003163	2,65	1,789
<i>n</i> - C_3H_7I	,003605	2,19	1,627
C_3H_5Cl	,003093	3,33	2,006

Tabelle III.

Ein Vergleich der beiden Werte für $\epsilon_0 - 1$ und $n^2 - 1$. Den Wert für n , den Mascart zu $\lambda = 0,5890 \mu$ angibt, wurde den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein II, 5. Auflage, S. 961, 1923, entnommen.

Verbindung	n	$n^2 - 1$	$\epsilon_0 - 1$
CH_3Cl	1,000870	,001741	,001790
CH_3Br	1,000964	,001929	,002000
CH_3I	1,001273	,002549	,002488
C_2H_5Cl	1,001179	,002359	,002596
C_2H_5Br	1,001223	,002447	,002814
C_2H_5I	1,001608	,003219	,003349
<i>n</i> - C_3H_7I	1,001782	,003567	,003605
C_3H_7Cl	1,001444	,002890	,003093

Tabelle IV.

Ein Vergleich der Werte der Dipolmomente mit den Daten früherer Forscher.

Verbindung	Autor	Sänger ¹⁾ (Gas T)	Sircar ²⁾ (Gas T)	Smyth ³⁾ (H)
CH_3Cl	2,00	1,97	—	—
CH_3Br	1,79	—	—	—
CH_3I	1,62	—	—	—
C_2H_5Cl	2,00	—	1,98	—
C_2H_5Br	1,79	—	—	1,86
C_2H_5I	1,62	—	—	—
<i>n</i> - C_3H_7Cl	2,03	—	—	—
<i>n</i> - C_3H_7Br	1,79	—	—	—
<i>n</i> - C_3H_7I	1,63	—	—	—
C_3H_5Cl	2,01	—	—	—

Gas T bedeutet, daß dieser Wert aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante im gasförmigen Zustand berechnet wurde;

H bedeutet, daß dieser Wert aus den Daten der binären Gemische, wobei Hexan als Lösungsmittel benutzt wurde, bestimmt wurde.

1) R. Sänger, Physik. Zeitschr. **27**, 556, 1926.

2) S. C. Sircar, Ind. Jour. Phys. **3**, 197, 1928.

3) Smyth and Morgan, Jour. Amer. Chem. Soc. **50**, 1547, 1928.

Tabelle V.

	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	2,00	1,79	1,62
Äthyl	2,00	1,79	1,62
<i>n</i> -Propyl	2,03	1,79	1,63
Allyl	2,01	—	—

von trockener CO_2 -freier Luft bestimmt wurde: Das Mittel einer Reihe solcher Beobachtungen für die Dielektrizitätskonstante von Luft¹⁾ unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturbedingungen zu $1,000579 \pm 4$, wobei die Differenzen zwischen den einzelnen Beobachtungen sehr klein sind.

Schließlich wurde der Wert von $\epsilon - 1$ bei jeder Temperatur und jedem Gasdruck folgendermaßen berechnet: Zahn²⁾ hat gezeigt, daß beim Einführen des Gases die Änderung ΔC der Kapazität C_0 des Meßkondensators kompensiert durch eine Kapazitätsänderung ΔK des Standardkondensators; so ist der Differentialquotient $\frac{dK}{dC}$ eine lineare Funktion von K . Ein mittlerer Wert von $\frac{dK}{dC}$ kann für endliche Werte von ΔC und ΔK benutzt werden. Dann ist

$$\Delta C = - \left\{ \frac{C}{k + \frac{1}{2} \Delta k + k'} \right\}^2 \Delta k \quad (9)$$

und

$$\begin{aligned} \epsilon - 1 &= \frac{\Delta C}{C_0} \\ &= \frac{C^2}{C_0} \cdot \frac{\Delta k}{\left\{ k + \frac{1}{2} \Delta k + k' \right\}^2} \\ &= 132,6 \cdot \frac{\Delta k}{\left\{ k + \frac{1}{2} \Delta k + k' \right\}^2} \quad (10) \end{aligned}$$

Diskussion.

Alle gesättigten Kohlenwasserstoffe sind symmetrisch gebaut und können daher kein Dipolmoment haben. Sängers bestätigte dies für Methan, wovon die offenen aliphatischen Ketten abgeleitet werden. Smyth und Zahn³⁾ haben auch gezeigt, daß Äthan, das nächsthöhere Homolog in der aliphatischen Reihe, ein Dipolmoment Null hat. Selbst die höheren Homologen, wie Hexan, *n*-Heptan und *n*-Oktan wurden ohne Dipolmoment gefunden. Andererseits fanden Williams⁴⁾ und andere, daß Benzol, von dem die aromatischen Verbindungen abgeleitet wer-

den, innerhalb der Fehlergrenze nichtpolar ist. Dennison¹⁾ berechnete das Schwingungsmodell des CH_4 -Moleküls unter der Annahme einer symmetrischen Struktur; die Übereinstimmung zwischen seinen berechneten Frequenzen und den in den nahen ultraroten Banden des Moleküls tatsächlich beobachteten ist eine gute Bestätigung der Gültigkeit seiner Annahmen. Es ist daher vernünftig anzunehmen, daß im normalen CH_4 -Molekül eine zentrale Symmetrie resultiert als Folge der Kraft des C-Atomes, die gerade durch die Gesamtkraft der 4 H-Atome ausgeglichen wird, die in den vier Ecken eines regulären Tetraeders gelagert sind. Entfernt man nun eines der H-Atome, so wird die von dem C-Atom herrührende Kraft nunmehr unausgeglichen sein; die Größe dieses Teiles der Kraft wird dann gerade der des einzelnen H-Atomes gleich sein. Wir können dieses Bild auf den Fall der höheren Homologen ausdehnen, in denen, falls ein H-Atom entfernt wird, immer Kraft resultiert, die gerade der eines einzelnen H-Atomes gleich ist, unabhängig davon, ob die Kohlenstoffkette kurz oder lang, offen oder geschlossen ist. Verbindet sich daher ein Radikal oder ein Atom, abgesehen vom H-Atom, mit dem Rest einer Kohlenwasserstoffkette, so wird das so entstandene Molekül nicht länger zentrale Symmetrie besitzen. Der im Molekül entstandene Grad von Asymmetrie hängt von der Wirkung dieser Restkraft auf die substituierte Gruppe ab, auf die das Dipolmoment hauptsächlich konzentriert zu denken ist. Die Größe des Dipolmomentes einer homologen Reihe wird daher von der Art der polaren Gruppe, die an Stelle des H-Atoms eingeführt wurde, abhängen.

Die normalen Alkohole werden durch Substitution einer OH-Gruppe an Stelle eines H-Atomes in den entsprechenden Homologen der aliphatischen oder aromatischen Reihen gebildet. Auf Grund der wiedergegebenen Anschauungen sollten die verschiedenen gesättigten, normalen Alkohole, da ja in jedem Falle das gleiche OH-Radikal eingeführt wird, die gleiche Dissymmetrie besitzen und damit gleiches Dipolmoment. Die Gültigkeit dieser Annahme wird weiterhin bestätigt durch die Tatsache, daß bei Wasser, wo die Dissymmetrie hervorgerufen wird durch die Einwirkung eines einfachen H-Atomes auf das OH-Radikal, die Größe des Dipolmomentes²⁾ nahezu gleich gefunden wird, wie im Falle der normalen Alkohole.

Ein Dipolmoment von fast konstanter Größe, wie es von verschiedenen Forschern für die

1) Ghosh u. Mahanti, Nature **124**, 13, 1929.

2) C. T. Zahn, loc. cit.

3) Smyth und Zahn, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2501, 1925.

4) J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 94, 1928.

1) D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925.

2) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 204, 1928.

Gruppe der Ester und Nitroderivate gefunden wurde, kann in ähnlicher Art erklärt werden. Der Unterschied in der Größe des Dipolmomentes ist der verschiedenen Art der charakteristischen polaren Gruppen, wie CH_3COO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$, CN und NO_2 zuzuschreiben.

Ähnliche Überlegungen erklären, weshalb die in Tab. V angegebenen Dipolmomente für die verschiedenen Alkyl-Halide verschieden und jedoch wieder konstant sind, so lange die Natur des substituierten Atomes sich nicht ändert. Selbst das Dipolmoment des Allyl-Chlorid ist von derselben Größenordnung, wie die der Alkylchloride. Diese Tatsache scheint Höjendahl entgangen zu sein, der Dipolmoment dieser Moleküle aus den alten Daten von Pohrt berechnet hat. Es mag auch darauf hingewiesen werden, daß die in diesen Haliden gefundenen Dipolmomente denjenigen der Wasserstoffhalide nicht gleich sind, da bei diesen Letzteren angenommen

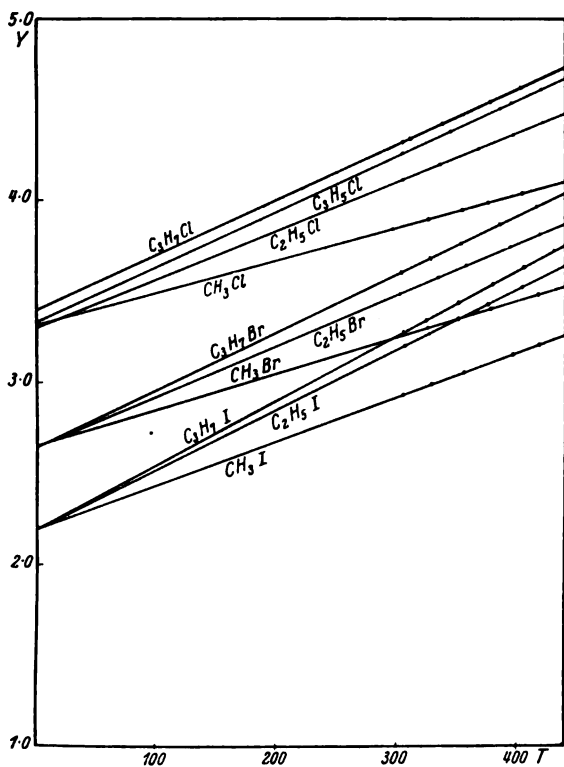


Fig. 3.

wird, daß ihre einfachste Struktur durch das Eindringen des Wasserstoffkernes in den Kreis des Halogenatoms dargestellt wird. Ein solches Eindringen ist jedoch im Falle der organischen Halide nicht möglich, wenn man in Betracht zieht, daß der Kohlenwasserstoffrest kompliziertere Struktur hat. Andererseits bleibt die Reihenfolge der Abnahme im Dipolmoment beim

Übergang von den Chloriden zu den Jodiden erhalten. Dies mag auf folgende Tatsache zurückzuführen sein: Von den drei hier betrachteten Halogenatomen hat das Chloratom die kleinste Kernladung und folglich auch die kleinste Anzahl Außenelektronen(?), während das Jodatom, da es die größte Kernladung hat, auch die größte Anzahl solcher Elektronen besitzt. Setzt man nun die drei Halogenatome nacheinander der Wirkung eines Kraftfeldes aus, wie z. B. dem des Kohlenwasserstoffrestes, so ist es klar, daß das Cl -Atom am stärksten beeinflusst wird. Das Jodatom wird am wenigsten beeinflusst werden, während das Brom eine mittlere Stellung einnimmt. Außer dieser Tatsache, die der niedrigen Atomnummer und folglich auch kleineren Atomdimension folgt, wird das Chloratom näher dem Kohlenwasserstoffrest liegen als das Brom, während das Jodatom noch weiter entfernt sein wird. Die Daten für die nahen Ultrarotbandenspektren dieser Moleküle unterstützen diese Ansicht und zeigen sukzessives Zunehmen der Kernabstände $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{Br}$ und $\text{C}-\text{I}$. Das hat weiter zur Folge, daß der Einfluß der vom Kohlenwasserstoffrest herrührenden Kraft auf das Jodatom verringert wird gegenüber dem Brom- oder Chloratom. Man wird daher ein Dipolmoment von langsam abnehmender Größe erwarten, wie es auch die in dieser Arbeit angegebenen Werte für die organischen Halide zeigen.

In diesem Zusammenhang ist es interessant zu bemerken, daß im Falle der anorganischen Halide ihre Dissoziationsenergien¹⁾, berechnet aus den spektroskopischen Daten und Bildungswärmen, in ähnlicher Weise abnehmen, daß man es mit der Abnahme der Dipolmomente in Analogie setzen muß.

Tabelle VI.

Element	Chlorid	Bromid	Jodid
<i>H</i> Größe	101 <i>K</i> <i>Cl</i> (2,00)	86 <i>K</i> <i>Cl</i> (1,70)	68 <i>K</i> <i>Cl</i> (1,35)
<i>K</i> Größe	105 (2,00)	90 (1,71)	75 (1,43)
<i>Ag</i> Größe	70 (2,00)	62 (1,77)	53 (1,51)
<i>Th</i> Größe	78 (2,00)	74 (1,89)	61 (1,56)

Es besteht daher eine recht gute Übereinstimmung zwischen diesen Verhältnissen und den Dipolmomentwerten der organischen Halide. Wenn man das Dipolmoment als ein Maß der Kraft ansehen kann, die die Konstituenten des

1) R. Mecke, Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie, S. 41, 1929.

Moleküls zusammenhält, so darf wohl geschlossen werden, daß die Jodide, entsprechend ihrem kleinen Dipolmoment, nur eine schwache Bindung besitzen. Die Jodide lassen sich in der Tat auch sehr leicht dissoziieren, sogar schon durch Lichtabsorption. Es ist daher allgemein üblich, bei der Einführung irgendeiner Gruppe in einer Verbindung deren höhere Halogenderivate zu verwenden.

Tab. III zeigt, daß die Werte von $\epsilon_0 - 1$, die aus der Neigung der Geraden bestimmt wurden, über die Fehlergrenzen hinaus wesentlich von denen für $n^2 - 1$ abweichen. Solch eine Differenz ist aber zu erwarten. Nach der neuen Quantenmechanik ist das permanente Dipolmoment eines Moleküls für die „Niederfrequenzelemente“ verantwortlich und gibt einen beträchtlichen Beitrag zur Polarisierung nur bei sehr langen Wellenlängen und beeinflusst so die Gestalt der Dispersionskurve nur im fernen Ultrarot. Deshalb sollte man erwarten, daß die Extrapolation der Dispersionskurven vom sichtbaren Licht auf unendlich lange Wellenlängen einen Wert n_∞^2 für das Quadrat des Brechungsindex liefert, welcher nur dem Teil der Dielektrizitätskonstante entspricht, der von den „Hochfrequenzelementen“ oder der induzierten Polarisierung herrührt. In anderen Worten: Wir sollten eigentlich setzen: $n_\infty^2 - 1 = \epsilon_0 - 1$, wie aus der Neigung der Kurven berechnet. Selbst dann ist es noch möglich, daß die beiden Werte nicht übereinstimmen. Debye, Ebert und andere haben eine Erklärung dieser Diskrepanz im folgenden vorgeschlagen: Außer den „elektronischen“ Absorptionsfrequenzen und dem reinen Rotationsspektrum, das im fernen Ultrarot liegt und der Polarisierung durch permanente Dipole entspricht, muß noch das „Schwingungsspektrum“, das aus Kernschwingungen entsteht, berücksichtigt werden. Dieses liegt gewöhnlich im Ultraroten und ist vom Sichtbaren weit genug entfernt, so daß es keine Unregelmäßigkeit in den regulären Dispersionskurven für das sichtbare Licht hervorrufen kann. Folglich schließt die Extrapolation dieser Kurven bis zu unendlichen Wellenlängen diesen Beitrag der Schwingungen zur Polarisierung nicht ein. Könnte man die Dispersionskurve durch das Ultrarote hindurch aufzeichnen, so würde der Brechungsindex ein Maximum werden bei Resonanz mit jeder der Schwingungsfrequenzen und dann abfallen bis zu einem Wert bei unendlich langen Wellenlängen; dieser würde in diesem Falle größer sein als der Wert für n_∞^2 , der durch Extrapolation der einfachen Kurven in dem sichtbaren Bereich erhalten wird. Zieht man diese Tatsachen mit in Betracht, so ist der aus der Neigung der Kurven bestimmte Wert für $\epsilon_0 - 1$ zufriedenstellend.

Die Untersuchungen wurden im Applied Physics Laboratory, Calcutta University, ausgeführt. Zum Schlusse möchte ich nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. P. N. Ghosh meinen besten Dank auszusprechen, dessen Hilfe während der ganzen Zeit der Versuche dauernd in Anspruch genommen und auch stets gern gewährt wurde. Außerdem möchte ich noch Herrn Dr. B. B. Ray für die von ihm freundlichst gegebene Gelegenheit, mit ihm einige Punkte des Problems zu diskutieren, danken.

Calcutta, Indien, 8 Januar 1930.

(Eingegangen 26. Januar 1930.)

Über eine exakte philosophische Methode, welche auch für die Physik relevant ist.

Von Hugo Dingler.

Philipp Frank hat in seinem geistvollen Prager Vortrag „Was bedeuten die gegenwärtigen physikalischen Theorien für die allgemeine Erkenntnislehre“ (Die Naturwissenschaften 17, 1929, Heft 50, 51, S. 971) implizit der Meinung Ausdruck gegeben, daß es keine besondere „philosophische“ Methode gäbe, welche für die Physik relevant wäre. An sich gibt es natürlich keine philosophische Methode, deren sich ein Physiker nicht bedienen könnte, insofern gibt es also keine spezifisch philosophischen Methoden. Eine andere Frage ist, ob es philosophische Methoden im gewöhnlichen Sinne gibt, von denen der Physiker für seine Zwecke exakten Gebrauch machen kann. Wenn ich Frank recht verstehe, so meint er, daß es außer den in seinem Aufsatz erwähnten physikalischen Methoden (Experiment und mathematischer Ansatz) überhaupt keine Methoden gäbe, welche für die Physik von Bedeutung sein könnten. Ich möchte hier nun kurz auf eine exakte Methode hinweisen, welche auch für die Physik von großer Wichtigkeit ist, aber unter den von Frank erwähnten nicht auftritt.

Ich will diese Methode als die des „geordneten Systemdenkens“ bezeichnen. Sie ist nicht nur für die Physik von Bedeutung, sondern für alle erklärenden Naturwissenschaften und für die Philosophie selbst, und kann daher, weil über die Einzelwissenschaften hinausgreifend, im eigentlichen Sinne als philosophische bezeichnet werden.

Sie besteht in dem Bestreben, sich im ganzen Bereiche der Wissenschaft darüber bewußt zu werden, in welcher gegenseitigen Abhängigkeit

alle denkerischen und zielstrebigem manuellen Maßnahmen, die wir zum Zwecke der Wissenschaftsgewinnung ausführen, untereinander stehen. Sie untersucht die Frage, welche dieser Maßnahmen bereits vorausgegangen sein müssen, um eine weitere ausführen zu können. Durch die umfassende Anwendung dieser Fragestellung erhalten diese Maßnahmen dann eine „logische Rangordnung“, analog etwa den Sätzen in einem Aufbau der Elementargeometrie. Hierdurch wird insbesondere das vermieden, was man „Zirkel“ nennt, die sich hier durch eine falsche Reihenfolge solcher Maßnahmen dokumentieren, indem etwa bei einer wissenschaftlichen Überlegung eine Maßnahme B auf eine andere A als folgend angenommen wird, während A selbst erst durch die Maßnahme B ermöglicht ist.

Eine nach diesem Gesichtspunkte geordnete Gruppe von wissenschaftlichen Maßnahmen nennen wir ein „geordnetes System“ von solchen, und die Forderung solcher Ordnung dieser Maßnahmen kurz die „Systemforderung“. Da alle physikalischen Maßnahmen mehr oder weniger untereinander verknüpft sind, so folgt die Existenz eines einheitlichen „geordneten Systems der physikalischen Erkenntnisakte“, zu denen in erster Linie auch die experimentellen Maßnahmen und die zu diesen führenden geistigen und manuellen Handlungen gehören. Insofern kann man etwa von einer „kritischen Physik“ sprechen, welche sich bestrebt, alle Erkenntnisakte (nicht nur die mathematischen) in die genaue denkerische Ordnung einzubeziehen.

Innerhalb des mathematischen Teiles einer Wissenschaft ist diese „Systemforderung“ durch die Art der Mathematik von selbst gewährleistet. Von besonders klärender und heuristischer Bedeutung wird sie jedoch im Bereiche des nicht-mathematischen Teiles. Auch im nicht-mathematischen Teil der Physik gibt es „System“. Ich will hier in Kürze an zwei Beispielen der Physik die Art dieses Verfahrens zu illustrieren versuchen.

Betrachtet man die Physik als Ganzes, so möchte man zunächst zu der Meinung neigen, daß diese auf Grund der Systemforderung so anzuordnen sei, daß etwa die kleinsten (momentanen) Bausteine in der Systemordnung allen anderen Erscheinungen vorausgehen, z. B. also die Elektronen. Dem ist jedoch nicht so. Die exakte Elektronenvorstellung ist selbst schon Folge einer großen Reihe sehr komplizierter wissenschaftlicher Maßnahmen, kann also in der Reihe der Maßnahmen nicht zuerst stehen. Die ersten Maßnahmen der Physik sind vielmehr diejenigen ersten (denkerischen und manuellen) Maßnahmen, welche zu den Elementen des

physikalischen Apparatebaues für messende Experimente führen. Von da aus lassen sich dann alle weiteren Maßnahmen so anordnen, daß sie genau der Systemforderung genügen. So sind die experimentellen und denkerischen Maßnahmen, welche zum Begriff des Elektrons führen, systematisch primär gegenüber diesem Begriff selbst. Daraus folgt zunächst, daß nicht alle Gesetze der Physik auf Elektronengesetze zurückgeführt werden können, denn in der natürlichen Reihenfolge der physikalischen Erkenntnisakte gehen der Bildung des Elektronenbegriffes viele andere Gesetze und Maßnahmen vorher, die zu ihm nötig sind. Der erstere Begriff besteht sozusagen nur relativ zu letzteren. (Dieses „Vorhergehen im geordneten System der physikalischen Erkenntnisakte“ darf nicht verwechselt werden mit einem „historischen Vorhergehen“. Die historische Aufeinanderfolge und die systematische sind weitgehend voneinander unabhängig. Historisch kann ein Gedanke auftreten, ohne daß er bereits seine systematische Begründung und Einordnung im System erfährt. So kann der pythagoräische Lehrsatz geahnt werden, bevor er im System der Elementargeometrie aus den Axiomen ableitbar ist. Ja, ein richtiger Gedanke kann historisch zuerst unter falscher Begründung aufgetreten sein. Auch mit dem „psychologischen“ Ablauf hat die systematische Ordnung nichts zu tun, sondern lediglich mit der sachlichen Ermöglichung des einen Schrittes durch den anderen.)

Auch mit Grundgleichungen mathematischer Art kann die hier gemeinte Systematik nicht beginnen, denn auch ihrer Aufstellung gehen schon viele geistige und manuelle systematische Maßnahmen in unserem Sinne vorher, auf denen sie beruhen und von denen sie abhängig sind. Alle mathematischen Gleichungssysteme der Physik erhalten vielmehr ihren Ort später innerhalb der hier betrachteten Systematik.

Etwas ganz Analoges ist zu sagen bezüglich der „statistischen Gesetzmäßigkeiten“. Bevor gewisse Messungen durch statistische Vorstellungen interpretiert werden können, müssen eine Reihe von denkerischen und experimentellen Maßnahmen ausgeführt sein. Letztere gehen ihnen also systematisch vorher. Es folgt, daß nicht alle Gesetze und Maßnahmen der Physik so gleich statistisch interpretiert werden können, das System der Physik kann nicht mit statistischen Vorstellungen beginnen, im System müssen diesen nicht-statistische oder „ganzheitliche“ Gesetzmäßigkeiten in der Aufstellung vorhergehen. Die zu statistischen Interpretationen verwendeten Messungen existieren nur relativ zu den ganzheitlichen Gesetzen, die zur Herstellung der messenden Apparate verwendet wurden, und

können sich von dieser systematischen Erbschaft nicht befreien. Diese vorhergehenden Gesetze hinterher selbst wieder als statistische begründen zu wollen, würde einen Zirkel bedeuten. Will man in diesen Zusammenhängen den Terminus „Kausalität“ verwenden, so heißt dies, daß den statistischen Abhängigkeiten im System nichtstatistische, ganzheitliche Kausalitäten vorhergehen müssen, daß nicht alle Kausalitäten der Physik statistisch interpretiert werden können.

Man kann zwar stets einen physikalischen Apparat, der auf Grund ganzheitlicher Gesetze aufgebaut ist, und in seiner Verwendung später zu statistischen Interpretationen führt, hinterher selbst als ein Objekt statistischer Interpretation behandeln. Aber er hat beidemale eine verschiedene Funktion: im ersten war er Mittel, im zweiten Objekt. Will man die statistischen Gesetze, die durch ihn gewonnen wurden, auf ihn selbst später anwenden, so kann dies nur so geschehen, daß diese Gesetze seine erste Funktion logisch unablegbar mit sich tragen. Die erste Funktion bleibt also stets logisch primär. Jedenfalls kann die spätere statistische Betrachtung des Apparates seine erste ganzheitliche Anwendung zur Gewinnung der statistischen Gesetze nicht begründen, und die Ganzheitlichkeit der ersten Gesetze nicht ungeschehen machen oder aufheben.

Diesen Gedanken hat Max Planck angedeutet: „Aber das Gerüst [sc. einer physikalischen Theorie] bedarf auf jeden Fall eines festen Grundes, wenn es nicht in der Luft stehen soll, und wenn das Postulat der unverbrüchlichen Kausalität sich nicht mehr wie bisher als Grundlage eignen sollte, so liegt doch zunächst einmal die Gegenfrage nahe, was denn nun für die „akausale“ Physik als Grundlage eingeführt werden soll. Denn ganz ohne irgendeine Voraussetzung läßt sich doch überhaupt keine physikalische Theorie entwickeln, . . .“ (Die Naturwissenschaften 1929, S. 733). Ebenso findet sich der Systemgedanke in der Äußerung von E. Schrödinger: „Aber die physikalischen Gesetze, die wir finden, sind Funktion der Geometrie, die wir anwenden“ (ibid. S. 732).

Maßnahmen beim Apparatebau, welche so beschaffen sind, daß sie die Erreichung des Zieles erst ermöglichen, die sich also beim denkerischen Vorausplanen des Apparates als notwendige „Bausteine“ oder „Schritte“ des Aufbaus erweisen, und so dem vollendeten Apparat notwendig in ihrer Ausübung vorausgehen, sind es also, von denen hier die Rede ist. Wir wollen

sie „wesentliche oder fundierende Maßnahmen“ des Apparates nennen. So ist z. B. die Geradmachung einer Kante eine fundierende Maßnahme für die Herstellung einer optischen Bank. Es bedarf jeweils genauer Kritik oder Untersuchung, welche Maßnahmen in einem bestimmten Falle fundierend sind, welche nicht. Die ersteren nämlich sind es, an welchen die Begriffsbildung und das logische Schließen bezüglich eines Experimentes ansetzen muß, sie sind die „Bedingungen“ des Experiments. Ihrem „Vorausgehen“ beim manuellen Aufbau entspricht nach der begrifflichen Fassung im Logischen die Funktion einer „logischen Prämisse“. Diese Maßnahmen geistiger oder manueller Natur sind der Gegenstand der eigentlichen physikalischen „Grundlagenforschung“. Das alte Wort, alles Physikalische komme aus der Erfahrung erweist sich als zu wenig differenziert, da unberührte Natur und durch zielbewußte Maßnahmen von uns geformte Natur unterschieden werden müssen. Erst letztere liefert die messende Physik. So ist es besser zu sagen: alle messende Physik kommt aus dem Experiment bzw. den Apparaten (und nicht aus der unberührten Natur, der einfachen Erfahrung).

Der Gesichtspunkt der „Maßnahmen“ (oder, wie er sagt „Operationen“) wurde (neben meinen eigenen Schriften) in vorzüglicher Weise in den Vordergrund gestellt von P. W. Bridgman, „The logic of modern physics“ New York 1927¹⁾. (Es besteht hier wohl ein gewisser Zusammenhang mit dem amerikanischen Pragmatismus der James, Dewey usw.). Nur fehlt Bridgman noch der Gesichtspunkt des Systems im obigen Sinne, welcher erst eine zielbewußte Ordnung hereinzubringen und die Abhängigkeit der Maßnahmen voneinander zu berücksichtigen gestattet²⁾. Jedenfalls scheint mir dieser Systemgedanke einer tieferen Würdigung in der Physik wert, seine nähere (schon durch die Logik gebotene) Verfolgung dürfte von heuristischer und klärender Bedeutung sein.

1) Siehe meine Rezension in dieser Zeitschrift vom 1. Oktober 1928.

2) Näheres über die hier notwendig nur kurz skizzierten Gedanken wird meine in Bälde erscheinende Schrift „Das System. Das philosophisch-physikalische Grundproblem und die exakte Methode der Philosophie“. München 1930, bringen. Über einschlägige Untersuchungen siehe mein Buch „Das Experiment, sein Wesen und seine Geschichte“, München 1928.

(Eingegangen 26. April 1930.)

BESPRECHUNGEN.

J. Nikuradse, Untersuchungen über die Strömungen des Wassers in konvergenten und divergenten Kanälen. (Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Strömungsforschung, Göttingen). Gr.-8°. IV u. 49 S. Mit 28 Abb. und 14 Zahlentafeln. Berlin 1929. VDI-Verlag G. m. b. H. (= Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens Heft 289). RM 6.—, (für VDI-Mitglieder RM 5.40.)

Die vorliegende Untersuchung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Strömungsforschung in Göttingen beschäftigt sich mit dem technisch wichtigen Problem der Strömungs- und Widerstandsverhältnisse in erweiterten und verengten Kanälen. Von den meisten ihrer Vorgänger unterscheidet sie sich durch ihren modernen Standpunkt, d. h. durch die Nutzarmachung der neueren hydrodynamischen Leitlinien, die ja zum großen Teil ihre Geburtsstätte in Göttingen haben. So werden ihre experimentellen Ergebnisse auch zur weiteren Erforschung der besonders physikalisch-theoretisch interessierenden Fragen nach der Struktur der turbulenten Strömung (Impulsaustauschgröße, Mischungsweg) verwertet. Sie können als ein schöner Beweis für die Richtigkeit und Zweckmäßigkeit des von Prandtl ausgebauten Gedankens gelten, die Grundlagen der kinetischen Gastheorie sinngemäß auf die größeren Gebilde der Flüssigkeitsströmung (Wirbelballen) anzuwenden und so z. B. an Stelle der dortigen freien Weglänge hier den „Mischungsweg“ treten zu lassen.

Für die heute bereits allgemein als höchst ökonomisch erkannte Darstellungsweise in dimensionslosen Größen ist es sehr begrüßenswert, daß sie hier eine weitere Anwendung gefunden hat. Besonders erfreulich ist, daß die Experimente zeigen, daß zur restlosen Erfassung der Problems mit zwei zweckmäßig formulierten Variablen (einer abhängigen und einer unabhängigen) auszukommen ist. Als solche ergeben sich ein „dimensionsloser Druckanstieg“ Γ

und eine verallgemeinerte Reynoldssche Zahl $\alpha \sqrt{R}$, wo α der Keilwinkel und R die Reynoldssche Zahl ist. Γ ist allerdings etwas kompliziert; es ist

$$\Gamma = \frac{1}{\varrho} \frac{d\varphi}{dx} \frac{\delta^3}{v^3 U^3}$$

(ϱ = Dichte, v = kinematische Zähigkeit, U = Maximalgeschwindigkeit, δ = „Verdrängungsdicke“, ein Maß für die Abweichung von der gleichförmigen Geschwindigkeitsverteilung). Zur wirksamen technischen Ausnutzung der so tabellarisch und in Kurven wiedergegebenen Gesetzmäßigkeit sind recht umständliche Berechnungen auszuführen, für die ein Rezept unmittelbar nicht angegeben ist. Es würde die praktische Verwendbarkeit der wichtigen Ergebnisse sicher sehr erleichtern, wenn in dieser Richtung handliche Tabellen und Kurven (für U und δ) veröffentlicht würden.

Vom physikalischen und technischen Gesichtspunkt aus ist noch die Feststellung erwähnenswert, daß eine Ablösung der Strömung bei $\alpha = 5^\circ$ eintritt.

Redaktionell seien ein paar Bemerkungen gestattet. Es wäre zu begrüßen, wenn die verwendeten R -Werte explizite angegeben würden; ferner wenn eine größere Konformität zwischen den Fragestellungen der Einleitung und der Zusammen-

fassung der Ergebnisse am Schluß gegeben wäre. Schließlich sollte hier das technisch wichtigste Ergebnis des eindeutigen Zusammenhangs zwischen Γ und $\alpha \sqrt{R}$ nicht verschwiegen werden.

Besonders erfreulich erscheint die Wiedergabe zahlreicher Zahlentafeln und Kurven der Teilergebnisse. Sie werden der technischen Verwertung des wertvollen Materials sicher zugute kommen.

L. Schiller.

M. Planck, Das Weltbild der neuen Physik. Gr.-8°. 52 S. 2. Aufl. Leipzig 1929. Joh. Ambr. Barth. RM 2.70.

Die Aufgabe des physikalischen Weltbildes kann man in doppelter Weise formulieren: entweder als möglichst vollständige Erkenntnis der realen Welt (metaphysischer Realismus) oder als möglichst einfache Beschreibung der Sinnenwelt (Positivismus). Eine Entscheidung zwischen beiden Formulierungen ist rein logisch unmöglich; sie ist für den einzelnen Forscher abhängig von seiner philosophischen Grundeinstellung. Die glückliche, gegenseitige Ergänzung beider Formulierungen gewährleistet den Fortschritt der Physik. Die erstere verhelfe der vorwärtstastenden Phantasie zu befruchtenden Ideen; die zweite hält den Forscher auf dem sicheren Boden der Tatsachen fest. Der Fortschritt der Physik ist gekennzeichnet einerseits durch manuelle und theoretische Herrschaft über ein ständig wachsendes Tatsachenmaterial, andererseits durch immer weitere Abkehr des theoretischen Gebäudes von den Formelementen unserer Sinnesempfindungen. Vielleicht läßt sich diese Abkehr als fortschreitende Annäherung an die transsubjektive, reale Welt deuten.

Neben der weiteren, erfolgreichen Durchführung des jahrhundertalten Programms, qualitative Unterschiede auf Quantitätsunterschiede zurückzuführen, ist die Entwicklung der letzten 20 Jahre vor allem durch die Aufstellung der Relativitäts- und der Quantentheorie charakterisiert. Erstere stellt die höchste Stufe der formalen Vollendung der klassischen Physik dar. Die Quantentheorie dagegen steht zunächst im schroffen Gegensatz zur klassischen Physik, der am schärfsten in der Weiterentwicklung der Theorie durch Heisenberg, de Broglie und Schrödinger zum Ausdruck kommt. Für die klassische Mechanik ist die einfachste Bewegung, aus der sich alles aufbaut, die des materiellen Punktes. In der Quantentheorie dagegen ist das Elementare die einfach periodische Welle. Der materielle Punkt der klassischen Mechanik stellte sich von diesem Standpunkte aus dar als eine Superposition von Wellen, deren Amplitudenquadrat in einer bestimmten Stelle Ausdruck für die Anwesenheitswahrscheinlichkeit des Punktes ist, und die sich überall durch Interferenz auslöschen und nur an diesem einen Punkte verstärken. Daraus ergibt sich die merkwürdige Konsequenz, daß Ort und Impuls eines materiellen Punktes sich prinzipiell nicht gleichzeitig genau bestimmen lassen, im scharfen Gegensatz zur klassischen Mechanik. Weder die reine Wellenmechanik, die bereits sehr fruchtbare Anwendungen gefunden hat, noch die reine Korpuskulartheorie können den Forderungen der Physik vollständig Genüge leisten. Das Zwischengebiet, in dem beide eine gleichwertige Rolle spielen, ist vorläufig noch ein Gebiet dunkler Fragen.

Gegen die neue Wellenmechanik lassen sich naturgemäß mancherlei Bedenken erheben. So z. B. dagegen, daß sie die Begriffe Koordinate und Impuls aus der klassischen Mechanik übernimmt, während sich dann herausstellt, daß beide gar nicht gleichzeitig genau bestimmt werden können. Ferner scheint mit der Einführung der Wahrscheinlichkeit zunächst die strenge Kausalität aufgehoben. Indessen ist die Aufhebung der Kausalität vielleicht nur eine scheinbare, bedingt durch eine falsche, der Korpuskulartheorie entnommene Fragestellung. In der klassischen Physik war die Konfiguration determiniert; hier in der Quantenmechanik aber können wir das nur von der Materienwelt verlangen. Deren Verlauf aber ist in der Tat determiniert.

Schriften von Max Planck bedürfen beim Leserkreis dieser Zeitschrift keiner besonderen Empfehlung. Die vorliegende Abhandlung enthält eine meisterhafte mit kompetenter Kritik geschriebene Darstellung der Arbeit am physikalischen Weltbild. Der Nichtfachmann wird wahrscheinlich nicht allen Teilen der Schrift mit gleichem Verständnis folgen können; er wird sich auch manchmal vor lauter formalistischem Rüstzeug vergebens nach dem eigentlichen Welt-„Bild“ umschauchen. Aber das ist bedingt durch den engen Rahmen der Abhandlung, bzw. durch die Natur der Sache. Im übrigen wird es nichtsdestotrotz auch für Leser eines weiteren Kreises von Genuß und Nutzen zugleich sein, den Gärungsprozeß der modernen Physik von Plancks hoher Warte aus betrachten zu dürfen. R. Döpel.

H. Barkhausen, Elektronen-Röhren. 3. Bd. (Empfänger). Gr.-8°. IV u. 255 S. Mit 124 Abb. Leipzig 1929. S. Hirzel. RM 8.—, geb. RM 10.—.

Der vorliegende dritte Band bringt das bekannte Werk, dessen beide erste Bände bereits in dritter Auflage erschienen sind, zum Abschluß. (Bespr. von Bd. I: diese Zeitschr. 24, 270, 1923.) Band I enthielt die elektronentheoretischen Grundlagen und die Verstärker, Band II behandelte den Leistungsumsatz und die Selbsterregung. In direkter Fortsetzung hiervon enthält Band III: V. Entdämpfung, VI. Gleichrichter, VII. Empfänger. Wer den Entwicklungsgang der Empfänger kennt, wird es verständlich finden, daß dieser Band etwas später erschien, als geplant war. Die nun gegebene Behandlung der Empfänger ist von vorzüglicher Klarheit der Darstellung. Der teilweise recht komplizierte Stoff ist von Barkhausen mit großem Lehrgeschick bearbeitet. Die Kernpunkte werden in wohldurchdachten Sperrdrucksätzen — schon im Text — hervorgehoben und am Schluß der einzelnen Kapitel findet man sorgfältige Zusammenfassungen, die z. T. auch praktisch wichtige Zahlenangaben berücksichtigen. Auch die Abbildungen, die zum Teil einer Reihe von Arbeiten des Barkhausenschen Instituts in Dresden entnommen sind, sind recht zweckmäßig angelegt. Der Schwerpunkt der Arbeit darf in der Klarstellung der physikalischen Prinzipien erblickt werden; trotzdem ist systematisch der Übergang zur technischen Anordnung im Auge behalten und durch vielfache quantitative Angaben — vgl. z. B. „§ 41. Größenordnungen“ — unterstützt worden. Auf Einzelheiten des sehr inhaltsreichen Bandes kann hier nicht eingegangen werden, besonders hinweisen möchten wir aber auf Teil VI, C, der die Röhren mit Gitter (Audiontheorie!) und auf Teil VII, der mit großem Geschick Empfängerprobleme behandelt,

und manchem Leser, der sich bisher über gewisse Empfängertypen den Kopf zerbrochen hat, sehr willkommen sein wird. Im Hinblick auf spätere Auflagen wäre vielleicht der Wunsch nach etwa anhangsweise zu gebender Literaturübersicht gestattet.

H. Hörig.

W. Gerlach und E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektralanalyse. Grundlagen und Methoden. Gr. 8°. VI und 120 S. Mit 53 Fig. Leipzig 1930. L. Voss. Preis kart. RM 12.60.

Dieses Buch ist in erster Linie für Nichtphysiker geschrieben, für Analytiker, Metallfachleute, Mineralogen, denen es zur Vornahme guter Spektralanalysen unentbehrlich sein wird. Man findet eine einfache, nach jeder Richtung aufschlußreiche Anleitung zur Ausführung von qualitativen, besonders aber von quantitativen Analysen durch zahlreiche vorbildliche Figuren, Beispiele und praktische Anwendungen erläutert. Doch muß auch dem Physiker eine gründliche Durchsicht warm empfohlen werden, zumal die meisten Originalarbeiten in chemischen Zeitschriften erschienen und daher für die meisten Physiker schwer zugänglich sind. Die Spektralanalyse, der Ausgangspunkt der gesamten modernen Spektroskopie, ist hier auf Grund des neueren experimentellen und theoretischen Ausbaues zu einer Vollkommenheit entwickelt, die als maßgebendes Vorbild für die Art anzusehen ist, wie die Physik den Schwesterwissenschaften und der Technik bei der Beantwortung von Fragen helfen kann, die mit anderen Mitteln nur schwer oder überhaupt nicht gelöst werden können. Die spektralanalytische Prüfung von Materialien auf Reinheit und auf Homogenität wird übrigens auch als solche für viele Experimentalphysiker praktisch bedeutsam sein, wenn bei Präzisionsuntersuchungen die genaueste stoffliche Definition von Versuchsobjekten gewährleistet sein muß. Die technische Ausstattung des Buches ist sehr einnehmend und wird seiner dringend wünschenswerten Verbreitung nur förderlich sein. L. Ebert.

C. A. Bjerknes, Niels Henrik Abel. Eine Schilderung seines Lebens und seiner Arbeit. Umgearbeitete und gekürzte Ausgabe aus Anlaß von Abels 100jährigem Todestag von V. Bjerknes. Ins Deutsche übertragen von Else Wegener-Köppen. Kl.-8°. V u. 136 S. Mit 1 Bildnis. Berlin 1930. J. Springer. RM 6.60, geb. RM 7.80.

Wie Abel — einer der ganz Großen, welche die Geschichte der Mathematik kennt — in Not und Mißerfolg von einer großen Entdeckung zur anderen schreitet, wie er kämpft und dann dem Tode verfallt in dem Augenblick, wo die Anerkennung unterwegs ist, dies und überhaupt seine Persönlichkeit wird uns in vorliegender Biographie aufs eindringlichste nahegebracht, vielfach von Abel selbst durch Wiedergabe seiner Briefe. Wie der Herausgeber im Vorwort mitteilt, hat er sich angelegen sein lassen, bei der vorliegenden Umarbeitung „das schwer belastende Mathematische zu reduzieren“. Und er hat in der Tat eine Schilderung von Abel geschaffen, die einem weiten Leserkreis zugänglich ist und die jeden fesseln wird, der sie zur Hand nimmt. Haupt.

L. Schrutka, Theorie und Praxis des logarithmischen Rechenschiebers. Gr.-8^o. XII u. 102 S. 2. Aufl. Leipzig u. Wien 1929. Franz Deuticke. RM 4.—.

Nach einer Darlegung des Prinzips der logarithmischen Rechenschieber wird die einfachste und am weitesten verbreitete Form des Rechenschiebers beschrieben; dann werden alle wichtigeren, damit ausführbaren Operationen behandelt (Proportionsrechnung, Multiplikation, Division, Quadrieren, Kubieren, Quadrat- und Kubikwurzeln, trigonometrisches Rechnen, [Addition, Subtraktion]; schließlich werden Betrachtungen über die Stellenzahl und die zu erzielende Genauigkeit angestellt. Auch andere Arten von Rechenschiebern werden kurz besprochen.

Die kleine Schrift ist ein photomechanischer Neudruck der ersten Auflage (1911), die durch eine Anzahl Nachträge auf den gegenwärtigen Stand gebracht wurde. An einzelnen Stellen sind die Darlegungen vielleicht etwas breit ausgefallen. Die begrifflichen Darstellungen praktischer Ausführungen werden leicht komplizierter als die betreffende Handhabung selbst. Ob der am Anfang stehende Praktiker daher von der Broschüre mehr haben wird als von einer der jedem guten Rechenschieber beiliegenden, kürzer gefaßten Gebrauchsanweisungen, scheint dem Ref. zweifelhaft. Dagegen wird derjenige, der sich gern ein umfassendes Bild aller Möglichkeiten des Rechenschiebers machen möchte, in der vorliegenden Schrift eine willkommene Darstellung finden.

R. Döpel.

A. Defretin, Cours d'électricité industrielle.

Tome I: L'Électricité dans la Science de l'Ingénieur. XI und 582 S. Mit 255 Fig. im Text u. 66 auf Tafeln. Paris 1929. Hermann et Cie. Preis: br. fr. 95.—, kart. fr. 100.—.

Der vorliegende Band des dreibändig gedachten Gesamtwerkes, das eine Einführung in die Theorie und Praxis der elektrischen Maschinen geben will, beschäftigt sich mit den allgemeinen theoretischen Grundlagen, sowie im speziellen mit Generatoren, Motoren, Umformern, Transformatoren und Gleichrichtern. Als Lehrbuch für solche Studierende oder Ingenieure gedacht, denen in ihrem Berufe eine genauere Kenntnis dieser Maschinen erwünscht ist, ohne daß sie sich für dieses Gebiet spezialisieren wollen, gibt es die Vorlesungen wieder, die der Verfasser an einer höheren Ingenieurschule (T. H.) gehalten hat. Die nötigen Formeln und Konstruktionen sind daher ausführlich besprochen und durch viele Skizzen und Schemata veranschaulicht. Immer ist Gewicht gelegt auf die Ausführung in der Praxis, illustriert durch viele Photographien von wirklich ausgeführten Maschinen.

H. Sack.

Tagesereignisse.

Die Hauptversammlung des **Vereins Deutscher Chemiker** findet vom 10. bis 14. Juni 1930 in Frankfurt a. M. statt. Die allgemeine Sitzung bringt drei Vorträge von Walden-Rostock über Goethe und die Chemie, von v. Braun, Frankfurt a. M. Neuere Forschungen auf dem Gebiete des Erdöls und von Caro über die weltpolitische Bedeutung der chemischen Industrie.

Eine gemeinsame Sitzung bringt einen Vortrag von Binz, Berlin, über Jodpyridinderivate zur Wiedergabe von Nieren und Harnwegen im Röntgenbild und einen zweiten von Stock, Karlsruhe, über epidiascopische Projektierung von Vorlesungsversuchen mit dem neuen Zeisschen Epidiascop. Aus dem reichen Inhalt der zahlreich angemeldeten Vorträge der Fachgruppen sei hervorgehoben: In der Fachgruppe für analytische Chemie: Die Adsorption in der analytischen Chemie; für anorganische Chemie: Über die Entwicklung der anorganischen Industrie auf Grundlage neuer wissenschaftlicher Forschungen; für organische Chemie: Über methodische Fortschritte der letzten Jahre; für Brennstoff- und Mineralölchemie: Über die Synthese von Betriebsstoffen und deren Untersuchung; für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe: Über die chemische Forschungsarbeit; für Geschichte der Chemie: Über antike Maltechnik; für Chemie der Farben- und Textilchemie: Über Kunstseide; für Photochemie und Photographie: Über Methodisches bei Lichtreaktionen; für Landwirtschaftschemie: Über Kali, Phosphorsäure und Stickstoff; für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie: Über Gifte, Lösungsmittel und Vitamine.

Die Stadt Regensburg veranstaltet im September eine Keplergedächtnisfeier (gestorben 15. Nov. 1630 in Regensburg).

Vorläufiges Programm:

24. September: Huldigungsakt am Keplerdenkmal; Begrüßungsabend.

25. September: Festakt im Reichssaal; Huldigungsakt vor der Keplerbüste in der Walhalla.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Breslau Fräulein Dr. Hedwig Kohn für Physik.

Ernannt: Der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Heinrich Brandt in gleicher Eigenschaft an der Universität Halle, der a. o. Professor an der Universität Erlangen Dr. Günther Scheibe zum ord. Professor der Chemie ebenda, der Abteilungsvorstand im Karpow Institut Moskau Dr. I. Kasarnowsky zum a. o. Professor für anorganische Chemie an der Universität Moskau.

Ehrung: Der ord. Professor der Theoretischen Physik an der Universität München Geh. Hofrat Dr. Arnold Sommerfeld wurde zum auswärtigen Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften gewählt, dem ord. Professor für Gärungschemie an der Technischen Hochschule München Dr. Heinrich Lüers wurde der Nacherpreis in Höhe von 800 RM in Anerkennung seiner Verdienste um die Chemie des Brauwesens verliehen.

Gestorben: Der Professor an der Universität Oslo Dr. Frithjof Nansen, der frühere ord. Honorarprofessor der theoretischen Physik an der Universität Marburg Geh. Regierungsrat Dr. Wilhelm Feussner.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $\$$ 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 12.20, im Ausland $\$$ 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Bellagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 12

Ausgegeben am 15. Juni 1930

Nr. 808. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- O. Stierstadt, Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit ferromagnetischer Stoffe in longitudinalen Magnetfeldern. S. 561—574.
- W. Meißner und H. Scheffers, Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen. (2. Mitteilung.) S. 574 bis 578.
- A. Piekara, Über den allgemeinen Charakter und die Gestalt der Formel für die Dielektrizitätskonstante unhomogener Mischungen. S. 579—584.
- M. Orłowa, G. Hodaletwitsch und N. Ljamins, Über die Schwankungen der Ionisation der Bodengase in Sibirien im Laufe des Jahres. S. 585 bis 589.
- H. Verleger, Thomsons Effekt in Metallkristallen. S. 590.
- A. Schükarew und L. Wereschthagin, Über die Änderung der elektromotorischen Kraft des Zinks unter der Einwirkung des Lichtes. S. 590.

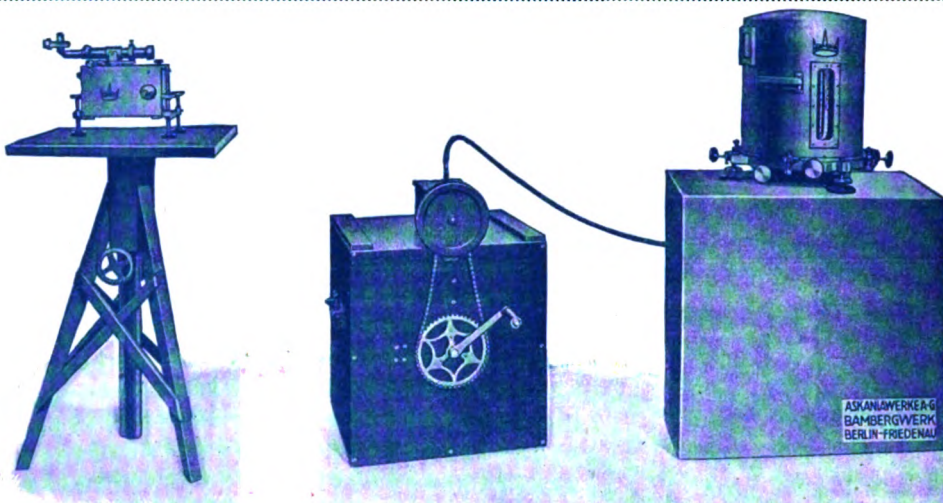
Besprechungen:

- H. Steuding, Messung mechanischer Schwingungen. S. 591.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Systemnummer 59: Eisen, Teil B, Lieferung 1 und 2 und Teil A, Lieferung 2. S. 591.
- C. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. 2. Bd., 2. Aufl. S. 592.
- I. B. Hoag, Electron Physics. S. 592.

Tagungsberichte. S. 592.

Personalien. S. 592.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG



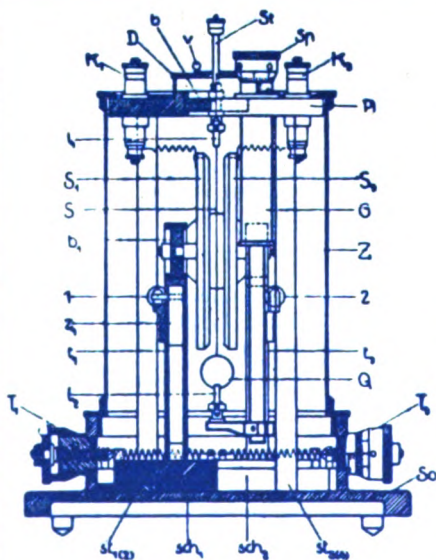

ASKANIA-WERKE & BAMBERGWERK
BERLIN FRIEDENAU
 KAISERALLEE 87/88

4 Pendel-Apparat

nach Sterneck, für Schwerkraftmessungen zur Ermittlung von Lagerstätten, die an ausgeprägte tektonische Gebilde von weitem Umfang und hinreichenden Dichteunterschieden gegen das Grenzgebirge gebunden sind. An viele maßgebende Institute und Forschungsanstalten des In- und Auslandes geliefert.

Beschreibung Geo 7750 und Angebote kostenlos

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn
MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
 Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 12

15. Juni 1930
Redaktionsschluß für Nr. 14 am 1. Juli 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

O. Stierstadt, Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit ferromagnetischer Stoffe in longitudinalen Magnetfeldern. S. 561.

W. Meißner u. H. Scheffers, Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen. (2. Mitteilung.) S. 574.

A. Piekara, Über den allgemeinen Charakter und die Gestalt der Formel für die Dielektrizitätskonstante unhomogener Mischungen. S. 579.

M. Orlowa, G. Hodalewitsch und N. Ljamin, Über die Schwankungen der Ionisation der Bodengase in Sibirien im Laufe des Jahres. S. 585.

H. Verleger, Thomsons Effekt in Metallkristallen. S. 590.

A. Schükarew u. L. Wereschthagin, Über die Änderung der elektromotorischen Kraft des Zinks unter der Einwirkung des Lichtes. S. 590.

Besprechungen:

H. Steuding, Messung mechanischer Schwingungen. S. 591.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Systemnummer 59: Eisen, Teil B, Lieferung 1 und 2 und Teil A, Lieferung 2. S. 591.

Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. 2. Bd., 2. Aufl. S. 592.

I. B. Hoag, Electron Physics. S. 592.

Tagessresignisse. S. 592.

Personalien. S. 592.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit ferromagnetischer Stoffe in longitudinalen Magnetfeldern.

Von O. Stierstadt, Göttingen.

I. Einleitung.

Es ist eine eigenartige Tatsache, daß die Stoffe mit guter magnetischer Leitfähigkeit, also die ferromagnetischen Substanzen, sämtlich auch eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß irgendwelche grundsätzlichen Zusammenhänge zwischen dem Mechanismus der Elektrizitätsleitung in Metallen und dem Ferromagnetismus bestehen werden und daß der letztere durch die Statistik der freien Elektronen mitbestimmt sein muß. Erinnert sei dabei an die neuen Theorien des Ferromagnetismus von J. Frenkel (1) und W. Heisenberg (2).

In der Tat ist es nun im vergangenen Jahre Dorfmann (3) und seinen Mitarbeitern gelungen, experimentell nachzuweisen, und zwar durch thermodynamische Messungen am Curiepunkt des Nickels, daß die positiven Metallionen bei ferromagnetischen Prozessen keine merkliche Rolle spielen, sondern daß der Sitz des Elementarmagneten im Leitungselektron zu suchen ist. Der „Elektronenspin“ selbst ist dieser Elementarmagnet.

Wenn wir also einen stromdurchflossenen Ferromagneten in ein Magnetfeld bringen, so ist hier durchaus der Fall möglich, daß die freien Elektronen sowohl den elektrischen Leitungsvorgang im Metall übernehmen müssen als auch den Prozeß der Magnetisierung. Es ist daher äußerst interessant zu untersuchen, welche Änderungen

das Material unter diesen Umständen an seinem elektrischen Leitvermögen oder an seinen magnetischen Eigenschaften erfährt.

W. Thomson (4) war der erste, welcher um die Mitte des vorigen Jahrhunderts entdeckte, daß der Widerstand von Eisen und Nickel bei longitudinaler Magnetisierung zunimmt. Wegen der ganz unmittelbaren Beziehung, in der diese Entdeckung zu den Grundlagen der Elektronentheorie der metallischen Leitung steht, ist es verständlich, daß in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts eine Reihe von Forschern sich um die experimentelle und theoretische Erklärung dieser Erscheinungen bemühte und dabei noch eine Anzahl weiterer Eigentümlichkeiten fand, die heute unter dem gemeinsamen Namen der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen zusammengefaßt werden. Der bekannteste unter ihnen ist der Halleffekt.

Obwohl die Literatur über diese Erscheinungen die Zahl von 1000 Abhandlungen bereits überschritten hat, ist doch bis heute weder experimentelle Sicherheit noch eine theoretische Erklärung erreicht worden. Erst in allerletzter Zeit scheint einige Klarheit über die Widerstandsänderungen nichtferromagnetischer Stoffe und deren allgemeine Gesetzmäßigkeiten gewonnen zu sein (s. die Messungen von Kapitza (5) und von Meißner und Scheffers (6)).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, die Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe im Magnetfeld genau zu untersuchen. Zwar liegen auch hierüber schon viele Messungen vor. Leider ist aber fast das gesamte Material deshalb

zu einer Klärung der Erscheinungen nicht geeignet, weil die Widerstandsänderungen meist als Funktion der Feldstärke des äußeren magnetischen Feldes und nicht als Funktion der Magnetisierung dargestellt sind. Darauf weist vor allem W. Gerlach in seinem Handbuchartikel hin (Geiger und Scheel, Bd. XIII). Es ist wohl keine Frage, daß die Magnetisierung und nicht das äußere magnetische Feld die widerstandsbestimmende Größe ist. Mit der vorliegenden Arbeit ist nun ein Versuch gemacht worden, die Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe in Abhängigkeit von der Magnetisierung darzustellen, und zwar über den ganzen Bereich der Hysteresisschleife. Ferner sollte die von F. Vilbig (7) und anderen bei kleinen Feldstärken beobachtete Vorzeichenumkehr des Effektes, die unwahrscheinlich erschien, geklärt werden.

Die untersuchten Materialien, Eisen und Nickel (Kobalt war leider in Drahtform nicht zu beschaffen), wurden in Drahtform im longitudinalen Magnetfeld bis zu Feldstärken von $\mathfrak{H} = \text{ca. } 250 \text{ Gauß}$ untersucht. Durch eine gut ausgearbeitete Meßapparatur, die insbesondere alle Fehlerquellen auszuschalten gestattete, konnten Hysteresiskurven der relativen Widerstandsänderung $\frac{dw}{w_0}$ (w_0 = Widerstand des entmagnetisierten Drahtes im Felde $\mathfrak{H} = 0$) in Abhängigkeit von der Feldstärke $\mathfrak{H}$ sehr genau aufgenommen werden. Es zeigte sich, im Gegensatz zu den Messungen von F. Vilbig, keine Vorzeichenumkehr des Effektes, d. h. es trat kein Sinken des Widerstandes unter den Anfangswert w_0 auf. Eine weitere Messung ermittelte die Magnetisierungskurve des Versuchsmaterials, $\mathfrak{B} = f(\mathfrak{H})$, so daß eine Darstellung der relativen Widerstandsänderung $\frac{dw}{w_0}$ in Abhängigkeit von $\mathfrak{B}$

bzw. von der Magnetisierung J gelang. Hierbei zeigte sich eine geringe Hysteresis für zunehmende und abnehmende Intensität der Magnetisierung.

Im folgenden soll nun näher auf diese Messungen eingegangen werden.

II. Die Meßanordnung.

1. Die Anordnung zur Messung der Widerstandsänderung.

Die zu prüfenden Metalle sollten in einem longitudinalen Magnetfeld untersucht werden, Strom- und Feldrichtung sollten also zueinander parallel verlaufen. Die Drähte wurden mit Rücksicht auf verschiedene Fehlerquellen (siehe dort II, 3) nicht zu kurz gewählt, meistens in einer Länge von etwa 50 cm. Die erste Aufgabe war also ein über diese Länge konstantes Magnetfeld herzustellen. Ein solches lieferte eine 80 cm lange Magnetisierungsspule von 6500 Windungen, mit

einer lichten Weite von 1 cm und einem Außendurchmesser von 4 cm. Das mittlere Feld einer solchen Spule ist homogen, sofern man in einer solchen Entfernung a vom Ende bleibt, daß $\frac{r^2}{a^2}$, wo r den Spulenhalmmesser bedeutet, klein ist gegen 1, also etwa $= \frac{1}{10}$. Es muß demnach sein:

$$\frac{r^2}{a^2} \leq \frac{1}{10}, \quad (1)$$

$$a \geq r \sqrt{10} \sim 3,2 \cdot r. \quad (2)$$

Für unseren Fall würde sich also ein Abstand vom Spulenende von etwa

$$a = 6 \text{ bis } 7 \text{ cm}$$

ergeben, der auch stets zum mindesten innegehalten wurde, meistens aber größer war. Die Bedingung der Homogenität des Feldes war also immer streng erfüllt.

Die zu messenden Widerstandsänderungen liegen im Mittel bei einer Größenordnung von 1 Promille. Es ist also zu genauen Messungen eine sehr empfindliche Methode notwendig. Nach

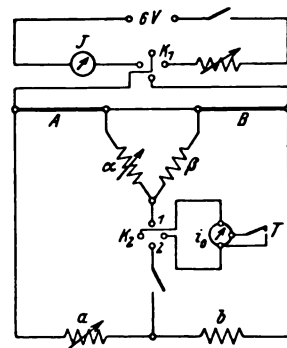


Fig. 1.

einigen orientierenden Vorversuchen erwies sich die sog. Thomsonsche Doppelbrücke als die geeignetste Anordnung für diese Messungen.

Den Aufbau der Thomsonschen Doppelbrückenordnung zeigt Fig. 1. Der Meßstrom J konnte mit Hilfe eines Stromwenders K_1 kommutiert werden, um zu untersuchen, ob die Richtung dieses Hilfsstromes von Einfluß sei auf die Widerstandsänderung des Drahtes A im Magnetfeld.

Der Widerstand B war ein Präzisionswiderstand von 1 Normalohm. Ferner war bei allen Messungen $b = \beta$ unveränderlich gleich 100 Ohm (Stöpselrheostaten). Die Stöpselrheostaten a und α waren ebenfalls bei allen Messungen einander gleich. Sie wurden zu Beginn einer jeden Meßreihe, nachdem der Probedraht A im abnehmenden Wechselfeld entmagnetisiert worden war, so einreguliert, daß für $a = \alpha$ die Brücke abgeglichen war, d. h. $i_0 = 0$ war. Dann ergab sich der Anfangswiderstand A_0 der Probe A nach

Gleichung (6) in der einfachen Form:

$$A_0 = \frac{a}{100} = \frac{a}{100} \text{ Ohm.} \quad (3)$$

Mit K_2 konnte die Ausschlagsrichtung des Spiegel-

galvanometers i_0 umgekehrt werden, um hier etwaige Unsymmetrien auszuschalten.

Die Stromstärke i_0 im Galvanometerkreis ergibt sich nach den Kirchhoffschen Sätzen in erster Annäherung zu:

$$i_0 = J \cdot \frac{A b - a B}{\left(g + \frac{a \beta}{a + \beta}\right)(A + a + B + b) + (A + a)(B + b)} \quad (4)$$

(g = Galvanometerwiderstand).

Daraus ergibt sich der unbekannte Widerstand A zu:

$$A = \frac{J B a + i_0 \left[(B + a + b) \left(g + \frac{a \beta}{a + \beta}\right) + (B + b) a \right]}{J b - i_0 \left[g + \frac{a \beta}{a + \beta} + B + b\right]} \quad (5)$$

Bei Abgleichung der Brücke ($i_0 = 0$) ist also:

$$A_0 = \frac{B \cdot a}{b}, \quad (6)$$

d. h. unabhängig vom Meßstrom J . Schreiben wir die Gleichung (5) für A , in der i_0 die bei einer Änderung von A zu beobachtende Variable ist, in der ohne weiteres verständlichen Abkürzung:

$$A = \frac{K_1 + i_0 \cdot K_2}{K_3 - i_0 \cdot K_4}, \quad (5a)$$

so ergibt sich jetzt die zu messende relative Widerstandsänderung von A zu:

$$\frac{dw}{w_0} = \frac{A - A_0}{A_0} = \left[\frac{K_1 + i_0 K_2}{K_3 - i_0 K_4} - \frac{K_1}{K_3} \right] : \frac{K_1}{K_3} \quad (7)$$

$$\frac{dw}{w_0} = \frac{i_0 \cdot (K_1 \cdot K_4 + K_2 \cdot K_3)}{K_1 \cdot (K_3 - i_0 \cdot K_4)}.$$

Führt man hierbei an Stelle der Größen K die durch sie ersetzten Ausdrücke gemäß Gleichung (5) ein, so erhält man für die zu messende, durch das Magnetfeld hervorgerufene relative Widerstandsänderung die Form:

$$\frac{dw}{w_0} = \frac{1 + \frac{b}{B a} \left[B + a + b - \frac{(B + b)^2}{t} \right]}{\frac{J b}{i_0 C} - 1}, \quad (8)$$

worin die Größe C den Wert

$$C = g + B + b + \frac{a \beta}{a + \beta} \quad (9)$$

hat. Die Widerstandsänderung dw ist also allein bestimmt durch den Ausdruck $\frac{J}{i_0}$. Über die Empfindlichkeit s. u. den diesbezügl. Abschn. 4.

Fig. 2 stellt den Magnetisierungskreis der Meßanordnung dar. A — A ist der zu untersuchende Probedraht, S die Magnetisierungsspule, deren Feld mit Hilfe von K_3 umgekehrt werden konnte. J_m ist ebenso wie J in Fig. 1 ein Präzisionsamperemeter für Gleichstrom mit Zeigerablesung, J_w ein Hitzdrahtamperemeter zur

Messung des entmagnetisierenden Wechselstromes. Für W_1 konnte bei den ballistischen Messungen (s. u.) ein Kurbelrheostat eingeschaltet

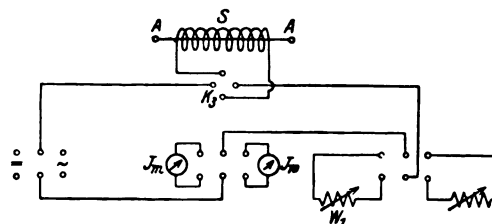


Fig. 2.

werden, der die Feldstärke sprungweise zu variieren gestattete.

Besondere Sorgfalt mußte auf das Einfügen des zu messenden Drahtes in die Brückenordnung verwendet werden. Es ist nicht ohne weiteres angängig, den Draht etwa durch die Magnetisierungsspule zu legen und seine Enden außerhalb derselben in die Brücke einzuschalten. Dabei würden große Teile des Drahtes im inhomogenen Felde bzw. im Felde $\mathfrak{H} = 0$ liegen, und die resultierende Widerstandsänderung würde nicht durch eine eindeutige Feldstärke bestimmt sein. Deshalb wurde die folgende Anordnung getroffen (s. beistehende Skizze):

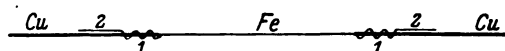


Fig. 3.

Der dünne Eisendraht (0,2 mm Φ) wurde mit Kupferdraht (0,6 mm Φ) an den Stellen 1—1 eng verdreht und lief dann in die Enden 2—2 an jeder Seite noch etwa 10 cm weit aus. Diese Enden hatten den Zweck, die entmagnetisierende Wirkung der freien Pole des magnetisierten Eisendrahtes, die an und für sich schon verschwindend klein ist, noch völlig vom Meßobjekt, dem zwischen 1—1 liegenden Drahtstück, fernzuhalten und den magnetischen Kraftfluß an dessen Enden nicht zu verzerren. Die beiden Kupfer-

zuführungen wurden aus dem Magnetfeld herausgeführt und an die Brücke angeschlossen. Die beschriebene Form der Einbringung des Drahtes in das Magnetfeld hat sich bei allen Messungen gut bewährt.

Die Widerstandsänderungen der Kupferzuführungen sind bei den benutzten kleinen Feldstärken völlig zu vernachlässigen, was auch durch eine Probemessung bestätigt wurde. Sehr wesentlich ist es nun noch, die vom Magnetisierungsstrom erzeugte Stromwärme von dem Meßdraht fernzuhalten. Solange diese Wärmestrahlung die Temperatur des Meßdrahtes im Innern der Spule erhöhen kann, erhöht sich dadurch auch dessen Widerstand um weit größere Beträge als durch das Magnetfeld selbst.

Gewöhnliche Luftkühlung durch einen Ventilator erwies sich als bei weitem nicht ausreichend! Nach einer Reihe von Versuchen stellte sich die folgende Anordnung als die zweckentsprechendste und den Anforderungen genügende heraus:

In die Magnetisierungsspule wurde zunächst eine an diese fest anschließende Glasröhre geschoben, in welcher der Meßdraht mit seinen Zuführungen gespannt war, coaxial zu Glasrohr und Spule. Das Glasrohr wurde dann zur Kühlung von Leitungswasser durchflossen. Dabei war der Meßdraht mit seinen Zuführungen bis zum Austritt aus dem Rohr von einem dünnen Isolierschlauch umgeben, dessen Enden zugekittet wurden. Dieses System der Wärmeisolation genügte vollkommen, die in der Spule entwickelte Stromwärme vom Draht abzuhalten und fortzuführen. Nur die geringen Schwankungen der Wassertemperatur gaben noch zu kleinen Störungen Anlaß. Diese konnten aber unter die Meßgenauigkeitsgrenze heruntergedrückt werden, indem man das Wasser vor dem Eintritt in die Spule eine Kühlschlange und ein größeres Mischungsgefäß durchlaufen ließ, welche ihrerseits beide wieder in ständig gekühlten Gefäßen standen.

Auf solche Weise wurde es erreicht, die Temperatur des Meßdrahtes so konstant zu halten, daß sein Widerstand stundenlang konstant blieb, die Schwankungen jedenfalls unterhalb der Meßgenauigkeitsgrenze lagen. (Über diese untere Grenze s. u. Abschn. 4.)

2. Die Anordnung zur Messung der Magnetisierung.

Die Magnetisierungskurven wurden ballistisch gemessen, indem das Feld mit einem Kurbelrheostaten an Stelle von H_1 (Fig. 2) sprunghaft variiert wurde. Zur ballistischen Messung wurde dasselbe Spiegelgalvanometer verwendet wie vorher zur Brückenmessung. Die Enden der balli-

stischen Sekundärspule, die den Probedraht im Innern der Magnetisierungsspule umgab, wurden an die Klemmen 1—2 von K_2 (Fig. 1) geführt, an denen früher die Thomsonbrücke lag.

Die Daten der Sekundärspule waren folgende: Wicklungskern war eine 35 cm lange Glaskapillare von 3 mm Außendurchmesser. Darauf wurde eine 30 cm lange Wicklung aufgebracht von 22 500 Windungen seidenumsponnenen, 0,05 mm starken Kupferdrahtes mit 1950 Ohm Widerstand. Äußerer Wicklungsradius war 4,2 mm; der mittlere Wicklungsquerschnitt betrug demnach etwa $\frac{1}{10}$ cm².

Bei der ballistischen Aufnahme der Magnetisierungskurve mußten die Luftkraftlinien, die den Querschnitt der Sekundärspule neben dem Probedraht durchsetzen, mitberücksichtigt werden. Denn bei einem Querschnitt der Sekundärspule von 0,1 cm² und einem solchen der Probedrähte von durchschnittlich $3 \cdot 10^{-4}$ cm² überwiegen die Luftkraftlinien die Induktionslinien im Ferromagneten bis zum Bereich der Sättigung bei weitem!

Der einfachste Weg, diese Schwierigkeit zu überwinden, war der, daß die Messungen einmal mit dem Probedraht in der Sekundärspule vorgenommen wurden und einmal ohne denselben. Die Differenz der ballistischen Ausschläge zwischen zwei solchen Messungen war dann hervorgerufen allein durch die Änderung der magnetischen Induktionslinien in dem Probedraht. Die resultierende Induktion $\mathfrak{B}$ selbst wurde berechnet nach der Formel:

$$\mathfrak{B} \text{ bzw. } \Delta \mathfrak{B} = \frac{P \cdot W \cdot \alpha \cdot 10^8}{N \cdot q} \text{ (Gauß)}, \quad (10)$$

wo

P = ballistischer Reduktionsfaktor,
 W = Widerstand des Galvanometerkreises,
 α = beobachteter ballistischer Ausschlag,
 N = Windungszahl der Sekundärspule,
 q = Querschnitt des Probedrahtes

ist. Bei allen ballistischen Messungen befand sich die Sekundärspule stets genau in der Mitte des Probedrahtes und der Magnetisierungsspule.

3. Fehlerquellen.

Da bei der Messung derartig kleiner Widerstandsänderungen von der Größenordnung 1 Promille die geringsten Fehler eine beträchtliche Fälschung der Resultate hervorrufen können, soll im folgenden noch kurz auf die in Frage kommenden Fehlerquellen und deren Beseitigung eingegangen werden.

Zwei der wichtigsten Fehlerquellen und deren Behebung sind schon oben in Teil II, 1 beschrieben worden, nämlich die Abhaltung der Magnetisierungsstromwärme vom Meßdraht und

die Befestigungsart der Kupferzuführungen am Probedraht durch Verdrillen (s. Fig. 3). Wurden diese Zuführungen am Probedraht etwa angelötet, so zeigte sich der früher von vielen Beobachtern gefundene Effekt der Vorzeichenumkehr bei schwachen Feldern, d. h. es trat zunächst eine Widerstandsabnahme ein und erst bei stärkeren Feldern eine Widerstandszunahme. Wenn Messingzuführungen an Stelle der Kupferzuführungen der Fig. 3 verwendet wurden wie in der Anordnung Vilbigs, konnte die Erscheinung der Vorzeichenumkehr ebenfalls in beträchtlichem Maße beobachtet werden. Auch durch nicht vollständige Entmagnetisierung des Probematerials vor Beginn der Messungen können solche Erscheinungen der Vorzeichenumkehr beim Durchlaufen der Hysteresiskurve vorgetäuscht werden, wie die vom Verfasser aufgenommenen Kurven Figg. 4 und 5 für Eisen und Nickel qualitativ wiedergeben. Dabei wurde so verfahren, daß der Draht bei Beginn der Messung eine magnetische Remanenz besaß. Wurde jetzt das Feld von

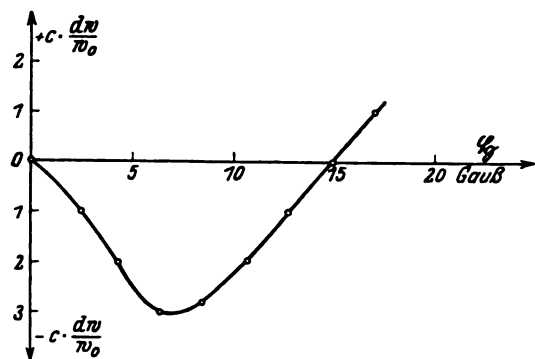


Fig. 4.

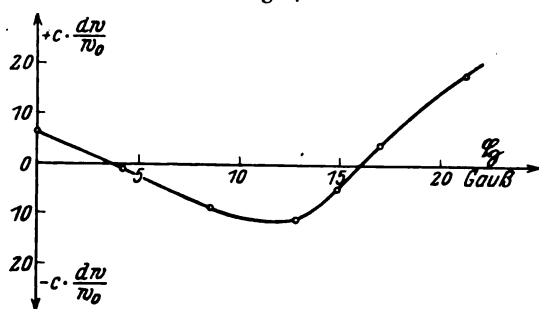


Fig. 5.

$\mathfrak{H} = 0$ bis zu einem Betrage von $\mathfrak{H} = 100 - 150$ Gauß gesteigert, dann wieder geschwächt bis $\mathfrak{H} = 0$, so ergeben sich nun beim Anwachsen des Feldes in entgegengesetzter Richtung die Kurven Figg. 4 und 5, d. h. negative Widerstandsänderungen für kleine Feldstärken. Diese neuerdings auch von F. Vilbig beobachtete Erscheinung — Vorzeichenumkehr des Effektes in schwachen Feldern nach vorausgegangen starken Feldern und

darauf erfolgter Feldkommutierung — ist möglicherweise auf derartige sekundäre Erscheinungen zurückzuführen. Zum Vergleich sei eine der typischen Widerstandsänderungskurven aus der Arbeit von F. Vilbig hier angeführt (Fig. 6).

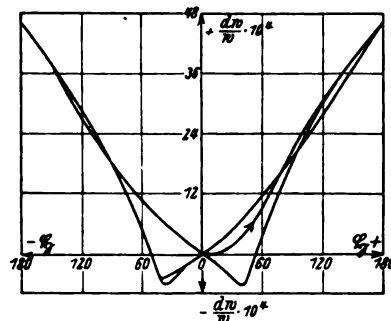


Fig. 6.

Es ist eben durchaus nicht so, wie F. Vilbig in seiner Arbeit (S. 198 ob.) im Sperrdruck vermerkt, daß „die Widerstandsänderung dw mit Aufhören des einwirkenden Magnetfeldes sogleich wieder verschwindet“, sondern stets tritt, wie alle späteren Messungen zeigen werden, eine beträchtliche Remanenz der Widerstandsänderung auf, wenn das einwirkende longitudinale Magnetfeld $\mathfrak{H}$ nach positiven Beträgen wieder zu Null geworden ist! Auf die bei Vilbig gänzlich vernachlässigte Entmagnetisierung ist also bei diesen Messungen ein besonderer Wert zu legen.

Eine weitere, häufig auftretende Fehlerquelle ist die der unrichtigen Orientierung des Probedrahtes im Magnetfeld. Wenn der Probedraht etwa den Kraftlinien nicht genau parallel läuft, so kommt neben der longitudinalen noch eine transversale Komponente des Magnetfeldes zur Einwirkung. Diese kann aber ganz andere Wirkungen auf die Leitfähigkeit des Probedrahtes haben als die longitudinale Komponente; speziell bei ferromagnetischen Stoffen bewirkt transversale Magnetisierung eine Vergrößerung der Leitfähigkeit des Materials, also negative Werte der relativen Widerstandsänderung dw/w_0 , im Gegensatz zum longitudinalen Feld, das stets eine Widerstandserhöhung hervorruft.

Daß ein solcher Fehler verkehrter Orientierung des Drahtes zum Feld leichter bei kurzen als bei langen Drahtproben auftreten kann, ist klar, und war einer der Gründe mit, aus welchen hier meist ziemlich lange Drahtproben benutzt wurden. Aber auch quantitativ kann man sich leicht einen Überblick über die Größe des maximal möglichen Fehlers verschaffen.

Die Drahtproben wurden, wie oben angegeben, in einem 1 m langen Glasrohr innerhalb des Magnetfeldes eingespannt. Mögen nun an der Eintrittsstelle in das Rohr Draht und Rohr genau

koaxial liegen, so ist es ohne jede Schwierigkeit möglich, den Draht an der Austrittsstelle so genau zu lagern, daß er von der Rohrachse um höchstens 1 mm in irgendeiner Richtung abweicht. Der maximal mögliche Fehler bei falscher Orientierung ist also gegeben durch den Tangens des Winkels φ zwischen Kegelachse und Mantellinie eines Kreiskegels, der eine Höhe von 1 m und einen Öffnungsradius von $r \leq 1$ mm hat, d. h. es wird:

$$[\lg \varphi]_{\text{Max}} = 1/1000. \quad (11a)$$

Der durchschnittliche Orientierungsfehler der Drähte betrug also:

$$\varphi = 1' \text{ (Bogenminute)}. \quad (11b)$$

Dieser Fehler ist so gering, daß er bei den Messungen keine Rolle spielt, zumal der absolute Betrag der Widerstandsänderung im transversalen Felde höchstens den zehnten Teil derjenigen im longitudinalen Felde erreicht, gleiche Feldstärke $\mathfrak{H}$ vorausgesetzt.

4. Eichung des Galvanometers und Diskussion der Empfindlichkeit der Meßanordnung.

Das benutzte Galvanometer war ein Drehspulspiegelgalvanometer von Siemens & Halske. Die Ablesung geschah nach der subjektiven Methode mit einem Fernrohr von 70facher Vergrößerung. Die Skala befand sich 450 Skalenteile vom Galvanometerspiegel entfernt (1 Sktl. = 1 cm).

Die Bestimmung der Galvanometerempfindlichkeit ergab bei unserem Galvanometerwiderstand von $R_1 = 10\,000$ Ohm für den statischen Reduktionsfaktor den Wert von:

$$c = 1,708 \cdot 10^{-9} \text{ Amp./Skt.} \quad (12)$$

Die Empfindlichkeit bei der Messung der relativen Widerstandsänderung dw/w_0 ist gegeben durch die Formel (8) auf S. 563. Nimmt man hier $J = 0,5$ Amp. und A bzw. $w_0 = 3$ Ohm (durchschnittliche Werte) und berücksichtigt, daß bei 70facher Vergrößerung $1/10$ mm = $1/100$ Sktl. (entsprechend einem $i_0 = 1,7 \cdot 10^{-11}$ Amp.) noch mit Sicherheit abgelesen werden konnte, so ergibt sich als eben noch feststellbare Widerstandsänderung gemäß (8) der Wert:

$$[dw/w_0]_{\text{Min}} = 4 \cdot 10^{-7} = 0,0004\%_{00}. \quad (13)$$

Diesem Wert entspricht eine kleinste absolute Widerstandsänderung von:

$$[dw]_{\text{Min}} \sim 10^{-6} \text{ Ohm}, \quad (14)$$

d. h. von 1 Millionstel Ohm.

Der zweite Teil der Empfindlichkeitsbetrachtungen betrifft die ballistische Empfindlichkeit, die für die Aufnahme der Magnetisierungskurven wesentlich war. Der ballistische Reduktionsfaktor

wurde berechnet nach der bekannten Formel:

$$P = \frac{c T k^{\frac{1}{\pi} \arctg \frac{\pi}{\lambda}}}{\sqrt{\lambda^2 + \pi^2}} \text{ Coul./Skt.} \quad (15)$$

Durch Messungen ergab sich:

$$c = \text{stat. Red.-Faktor} = 1,708 \cdot 10^{-9} \text{ A./Skt.}$$

$$T = \text{Schwingungsdauer} = 9,166 \text{ sec.}$$

(Für einen Schließungswiderstand von 10 000 Ohm (Galv.) + 1950 Ohm (Sekundärspule)).

$$k = \text{Dämpfungsdekrement} = 9,329.$$

$$\lambda = \log. \text{ Dämpfungsdekrement} = \log. \text{ nat. k.}$$

Daraus ergab sich der ballistische Reduktionsfaktor zu:

$$P = 7,993 \cdot 10^{-9} \text{ Coul./Skt.} \quad (16)$$

Die Änderungen der magnetischen Induktion $\mathfrak{B}$ selbst errechneten sich dann aus der Formel (10) S. 564, in der neben dem ballistischen Ausschlag α nur der Querschnitt q für die verschiedenen Materialien variierte. Im Mittel war für die benutzten Querschnitte ($\Phi = 0,2-0,25$ mm):

$$\Delta \mathfrak{B} \sim 1000 \cdot \alpha \text{ Gauß.} \quad (17)$$

Die kleinsten noch meßbaren Änderungen der magnetischen Induktion betrugen also:

$$[\Delta \mathfrak{B}]_{\text{Min}} \sim 10 \text{ Gauß,} \quad (18)$$

entsprechend etwa 1 Promille der jeweiligen Sättigungswerte.

III. Die Messungen.

1. Voruntersuchung von Eisen und Nickel.

Im folgenden sei nun auf die Messungen selbst eingegangen.

Der Verlauf einer Messung war so, daß zu Beginn bei entmagnetisierter Drahtprobe A die Thomsonbrücke durch Verändern der Widerstände $a = \alpha$ (Fig. 1) abgeglichen wurde ($i_0 = 0$, Bedingung (6)). Bei Einschalten und Steigern des Feldes $\mathfrak{H}$ wurde der durch die Widerstandsänderung von A hervorgerufene Galvanometerstrom i_0 gemessen und die relative Widerstandsänderung dw/w_0 nach Gleichung (8) berechnet.

Die untersuchten Drahtproben, Eisen und Nickel, hatten bei den Messungen durchschnittlich eine Länge von 50 cm und eine Stärke von etwa 0,2 mm Durchm. Das Eisen war als reiner Eisendraht geliefert worden (genauere Analyse unbekannt), für Nickel lautete der Analysenschein:

$$Fe = 0,40 \text{ Proz.}$$

$$Cu = 0,15 \text{ „}$$

$$Mn = 0,20 \text{ „}$$

$$Si \left. \vphantom{\begin{matrix} S \\ C \end{matrix}} \right\} = 0,10 \text{ „}$$

$$S \left. \vphantom{\begin{matrix} C \end{matrix}} \right\}$$

$$C \left. \vphantom{\begin{matrix} S \end{matrix}} \right\}$$

insgesamt also etwa 0,85 Proz. Verunreinigungen.

Die folgenden Figg. 7a und b sollen qualitativ einen Überblick geben:

1. Über den Unterschied der Größe der relativen Widerstandsänderung bei Eisen und Nickel.
2. Über den Einfluß, den der Bearbeitungszustand auf die Widerstandsänderung ausübt

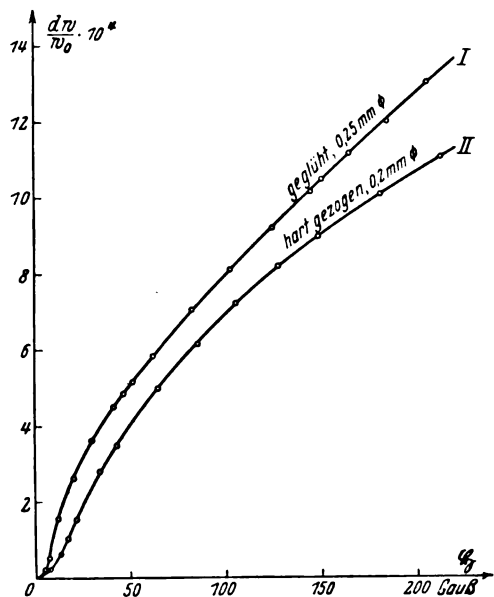


Fig. 7a.

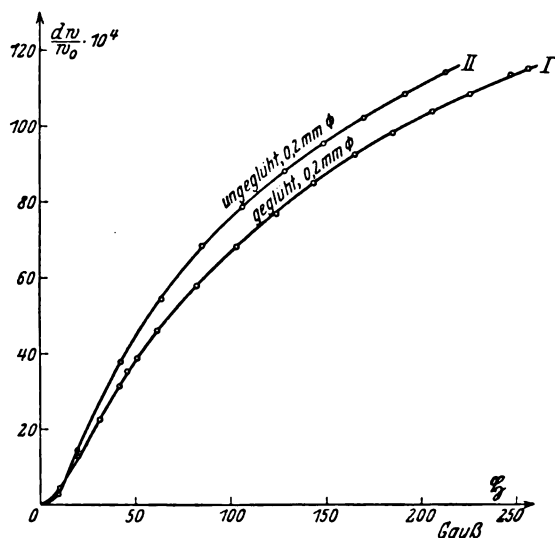


Fig. 7b.

(hart gezogener Draht usw.), ferner über den Einfluß des Ausglühens, der die magnetischen Eigenschaften ändert, über den Einfluß der Drahtstärke usw. Auch bei nebeneinander abgeschnittenen Stücken von der gleichen Drahtrolle, gleichem Querschnitt und dem äußerlich gleichen Bearbeitungszustand zeigten sich quantitativ Unterschiede der relativen Widerstandsänderung von einigen Prozenten bis zu 10 Proz., die wohl

zu erklären sind durch zufällige elastische Beanspruchungen einzelner Teile des Drahtes und dadurch hervorgerufene stärkere Strukturverschiedenheiten.

2. Einfluß der Richtung und Stärke des Meßstromes J .

Es war noch eine letzte Frage vor Beginn der endgültigen Messungen genau zu untersuchen, nämlich der Einfluß, den Richtung und Stärke des den Probedraht A durchfließenden Stromes J evtl. auf die Größe der relativen Widerstandsänderung dw/w_0 ausüben.

Was zunächst die Richtung des Meßstromes J im Draht A anbelangt, so konnte irgendein meßbarer Einfluß derselben auf die Widerstandsänderung in der Apparatur nicht beobachtet werden. Das erscheint auch wahrscheinlich; denn bei genau paralleler oder antiparalleler Strom- und Feldrichtung werden auf das Elektron als Träger eines Konvektionsstromes keine ponderomotorischen Wirkungen ausgeübt, sondern nur dann, wenn dieser Konvektionsstrom eine Komponente senkrecht zur Feldrichtung hat. Diese Komponenten sind aber im Mittel auf beide Stromrichtungen gleich verteilt.

Die zweite Frage betraf den Einfluß der Stärke des Meßstromes J auf die Widerstandsänderung bei gleichbleibender Magnetfeldstärke $H = \text{const.}$, auf den ich durch die Arbeit von Herrn F. Vilbig hingewiesen wurde. Vilbigs zusammenfassendes Ergebnis über diesen Punkt lautet: „Die Widerstandsänderung dw/w_0 ist abhängig von dem im Probedraht fließenden Strom J “, in dem Sinne, daß dw/w_0 mit wachsendem J ansteigt. Es erscheint aber von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, daß der Ohmsche Widerstand eines Leiters, wie z. B. unseres Probedrahtes im konstanten Magnetfeld, abhängig sein soll von der Stärke des Meßstromes, also gewissermaßen von der Wahl der Meßanordnung — Widerstandserhöhung durch Stromwärme sei natürlich ausgenommen! — wenn auch zunächst zu berücksichtigen ist, daß die Wirkung des Magnetfeldes auf den Leitungsvorgang vorerst noch nicht bekannt ist. Diese Frage wurde daher noch einmal experimentell gründlich untersucht im Interesse der späteren Meßergebnisse. Es ergab sich bei den Messungen folgender Befund.

Fig. 8a zeigt die Messungen am Nickel. Als Ordinate ist aufgetragen der Galvanometerstrom i_0 , als Abszisse die Feldstärke H . Parameter der Kurvenschar $a - e$ ist der Meßstrom J , variiert von $J = 0,1$ bis $0,5$ Amp. Wie man sieht, ergeben sich bei gleicher Feldstärke H für wachsende J auch größere Galvanometerströme i_0 . Über die Größe der relativen Widerstandsänderung dw/w_0 in Abhängigkeit von J kann man aus

dieser Kurvenschar noch nichts aussagen, da dw/w_0 nach Gleichung (8) außer von einigen Konstanten nur von dem Verhältnis J/i_0 abhängt. Legt man jetzt aber für verschiedene $\mathfrak{H} = \text{const.}$ Vertikalschnitte S durch die Kurven-

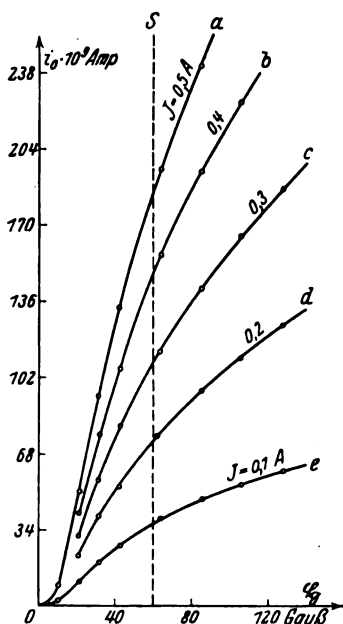


Fig. 8a.

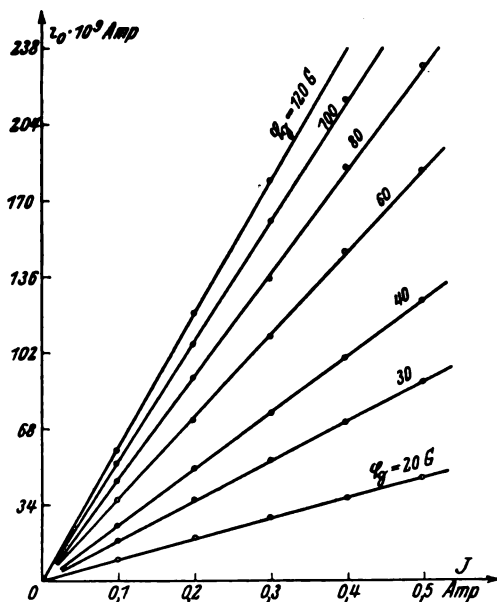


Fig. 8b.

schar 8a, und trägt dann in einem neuen Schaubild die Galvanometerströme i_0 in Abhängigkeit von J auf, so ergibt sich die Geradenschar Fig. 8b, wobei jetzt die Feldstärke $\mathfrak{H}$ als Parameter auftritt. Diese Geradenschar zeigt also, daß das Verhältnis J/i_0 für festes $\mathfrak{H}$ eine Konstante ist. Gemäß Gleichung (8) muß demnach die relative Wider-

standsänderung dw/w_0 bei konstantem Magnetfeld $\mathfrak{H}$ eine vom Strome J gänzlich unabhängige Größe sein. Das zeigt sich auch in der Tat, wenn man jetzt für die Kurven in Fig. 8a die relativen

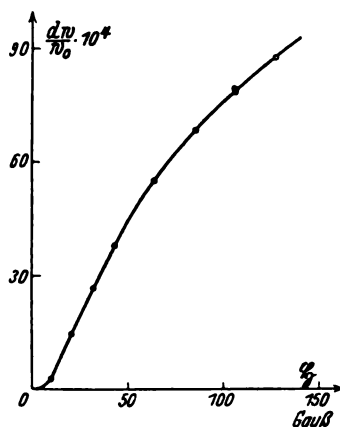


Fig. 9a.

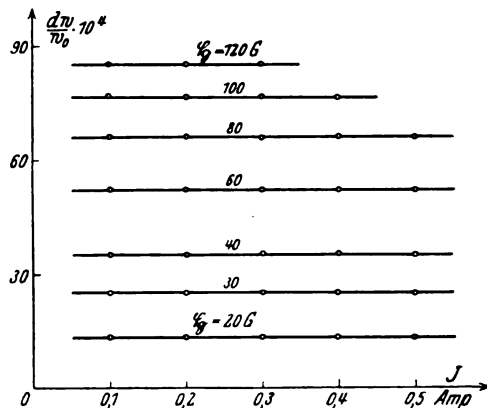


Fig. 9b.

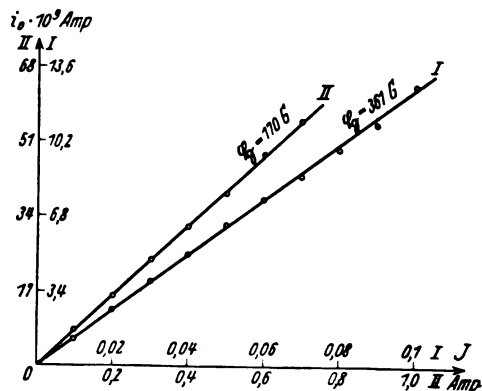


Fig. 10.

Widerstandsänderungen ausrechnet und in Abhängigkeit von der Feldstärke $\mathfrak{H}$ aufträgt. Das Ergebnis zeigt Fig. 9a; sämtliche Kurven der Schar 8a fallen zusammen in eine Kurve $dw/w_0 = f(\mathfrak{H})$. Fig. 9b zeigt dasselbe für die Schar Fig. 8b und gibt damit die direkte Antwort auf die zur Untersuchung stehende Frage: Wie sieht die Ab-

hängigkeit $dw/w_0 = f(J)$ für $\mathfrak{H} = \text{const.}$ aus? Wir können also sagen:

Beim Nickel ist die Widerstandsänderung dw/w_0 unabhängig vom Meßstrom J !

Da die Verhältnisse beim Eisen ganz ähnlich liegen, zeigt Fig. 10, die für verschiedene Feldstärken $\mathfrak{H} = \text{const.}$ die Abhängigkeit $i_0 = f(J)$ zeigt, wieder gerade Linien. Hier wurde bei der Aufnahme nicht wie oben beim Nickel, sondern so verfahren, wie F. Vilbig es bei seinen Messungen tat: Irgendein $\mathfrak{H} = \text{const.}$ wurde eingestellt und dann direkt i_0 beim Variieren von J abgelesen. Auch hier zeigt sich also das Verhältnis $J/i_0 = \text{const.}$ und damit die Widerstandsänderung dw/w_0 unabhängig vom Meßstrom J ; diese ist also eine für ein bestimmtes Metall durch charakteristische Größe.

3. Die Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Magnetisierung.

Für die Widerstandsänderung eines Ferromagneten im Magnetfeld ist aber nicht, wie in den Kurven Figg. 8 bis 10 zunächst dargestellt, die äußere Feldstärke $\mathfrak{H}$ die bestimmende Größe, sondern die Stärke der Magnetisierung J bzw. der magnetischen Induktion $\mathfrak{B}$. Das zeigt sich — wie aus den Messungen vieler Beobachter hervorzugehen scheint — besonders deutlich darin, daß bei magnetischer Sättigung auch die galvanomagnetischen Erscheinungen „gesättigt“ werden, d. h. wie die Magnetisierungskurve $\mathfrak{B} = f(\mathfrak{H})$ in einen geradlinigen, schwach ansteigenden Verlauf übergehen.

Aus diesem letzten Grunde wurde auch in der vorliegenden Arbeit, wenngleich die völlige magnetische Sättigung nicht erreicht worden ist, die relative Widerstandsänderung dw/w_0 nicht in Abhängigkeit von J , der Intensität der Magnetisierung, sondern von der magnetischen Induktion $\mathfrak{B} = 4 \cdot \pi \cdot J + \mathfrak{H}$ dargestellt. Die Größe J erreicht mit magnetischer Sättigung des Materials einen Grenzwert (J_∞), über den sie nicht hinausgehen kann. Steigt trotzdem die äußere Feldstärke $\mathfrak{H}$ weiter, so nehmen sowohl dw/w_0 als auch $\mathfrak{B}$ weiter zu. Diese Steigerung von dw/w_0 wäre aber in einem $dw/w_0 = f(J)$ -Diagramm nicht darstellbar. Deshalb wurde die Darstellung der relativen Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion $\mathfrak{B}$ vorgezogen.

Um diese Abhängigkeit $dw/w_0 = f(\mathfrak{B})$ darstellen zu können, mußte:

a) die relative Widerstandsänderung $dw/w_0 = f(\mathfrak{B})$ gemessen werden;

b) die Magnetisierungskurve $\mathfrak{B} = f(\mathfrak{H})$ selbst aufgenommen werden und

c) $dw/w_0 = f(\mathfrak{B})$ aus a) und b) konstruiert werden.

a) Ausgehend von unserer Arbeitshypothese, daß $\mathfrak{B}$ und nicht $\mathfrak{H}$ der widerstandsbestimmende Faktor sei, ergibt sich zunächst ganz zwangsläufig, daß die Kurven $dw/w_0 = f(\mathfrak{B})$ völlig analoge Verhältnisse zeigen müssen wie die Magnetisierungskurven $\mathfrak{B} = f(\mathfrak{H})$. Das bestätigen unsere Kurven Figg. 11 und 12 für Nickel, 13 und 14 für Eisen. Sie zeigen eine Widerstandshysteresis, Remanenz, Koerzitivkraft, den Einfluß des Ausglühens, der das Material magnetisch weich macht und dgl. Ausgegangen wurde selbstverständlich immer von völlig entmagnetisiertem Material. Durchlief man dann von $\mathfrak{H} = 0$ an den Magnetisierungszyklus, so ergaben sich die Kurvenäste 1 bis 5 (s. Figg.).

Das longitudinale Magnetfeld bewirkt also bei Eisen und Nickel stets eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, welche nur — wenn nicht durch Entmagnetisierung — durch eine gewisse Koerzitivkraft $\mathfrak{H}$ wieder rückgängig gemacht werden kann. Vorbedingung zur Erzielung dieses Resultates ist allerdings die völlige Entmagnetisierung der Drahtprobe zu Beginn einer jeden Messung! Durch die Vernachlässigung dieser Bedingung erklären sich auf Grund unserer Überlegungen zweifellos eine ganze Reihe von früheren Beobachtungen, welche eine Vorzeichenumkehr des Effektes festgestellt haben (so noch im vergangenen Jahr F. Vilbig (7)).

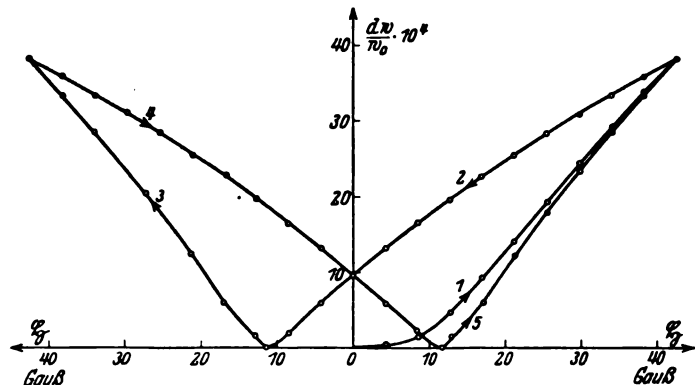


Fig. 11.

Quantitativ sind die Absolutwerte der Widerstandsänderung beim Eisen längst nicht so groß wie beim Nickel, obwohl im Eisen die maximalen magnetischen Induktionen diejenigen im Nickel um mehr als das Dreifache übertreffen. Nächst Wismut ist Nickel dasjenige Metall, das im Magnetfeld die größten relativen Widerstandsänderungen aufweist, maximal bis zu einigen Prozenten.

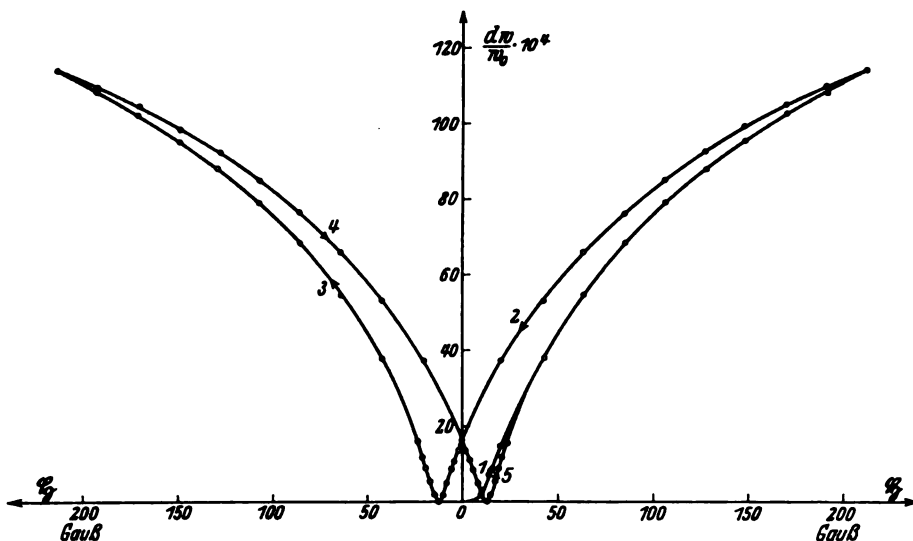


Fig. 12.

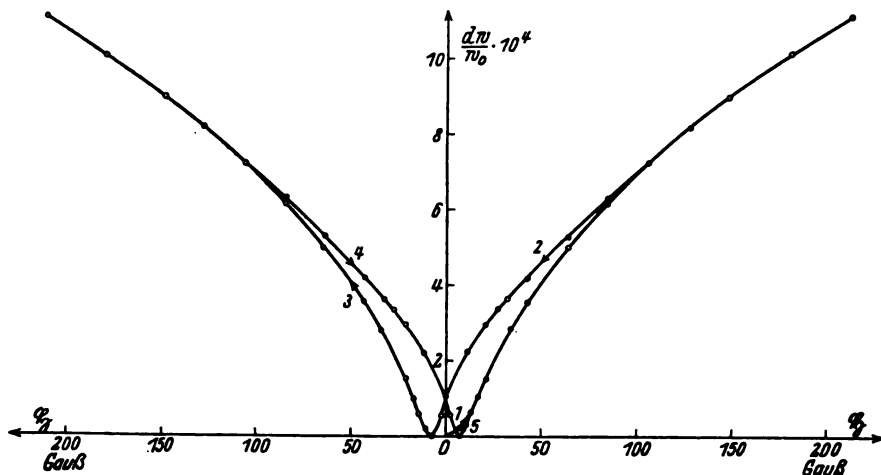


Fig. 13.

b) Die Aufnahme der Magnetisierungskurven $\mathfrak{B} = f(\mathfrak{H})$ geschah nach der ballistischen Methode, einmal mit und einmal ohne den Probedraht in der Sekundärspule. Die maximalen magnetischen Induktionen waren bei Eisen etwa $\mathfrak{B} = 20\,000$ Gauß, bei Nickel $\mathfrak{B} = 6\,300$ Gauß. Als Probe für die Messungen sei hier nur die Magnetisierungskurve eines geglühten Nickeldrahtes wiedergegeben (Fig. 15).

Eine entmagnetisierende Wirkung brauchte bei der vorliegenden Anordnung nicht berücksichtigt zu werden; denn bei einer Länge des Probedrahtes von 50 cm und einem Durchmesser von 0,2 mm ist das für den Entmagnetisierungsfaktor maßgebende Achsenverhältnis gleich $1/2500$ und daraus der Entmagnetisierungsfaktor N von der Größenordnung 10^{-6} .

c) Die im vorhergehenden Teil b) aufgenommenen magnetischen Hysteresiskurven wur-

den stets bis zu denselben $\mathfrak{H}_{\text{Max}}$ gemessen wie die zugehörigen Widerstandshysteresiskurven von Teil a). Auf diese Weise gelang es, die relative Widerstandsänderung dw/w_0 darzustellen in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion $\mathfrak{B}$. Die folgenden Figg. 16—18 geben diese Abhängigkeit $dw/w_0 = f(\mathfrak{B})$ für die Kurven Figg. 12, 13 und 14 wieder.

Eigenartigerweise zeigte es sich nun, daß auch diese Kurven noch eine Schleifenbildung zeigen, und daß die Widerstandsänderung nicht eindeutig durch die Induktion $\mathfrak{B}$ gegeben ist. Es ergab sich vielmehr, daß im auf- und absteigenden Teil der Hysteresiskurven die zu gleichen Induktionen $\mathfrak{B}$ gehörigen relativen Widerstandsänderungen dw/w_0 nicht die gleichen sind! Dieses Ergebnis fand sich für sämtliche untersuchten Materialsorten, ein Resultat, das den bisherigen Vermutungen über diesen Punkt nicht entspricht.

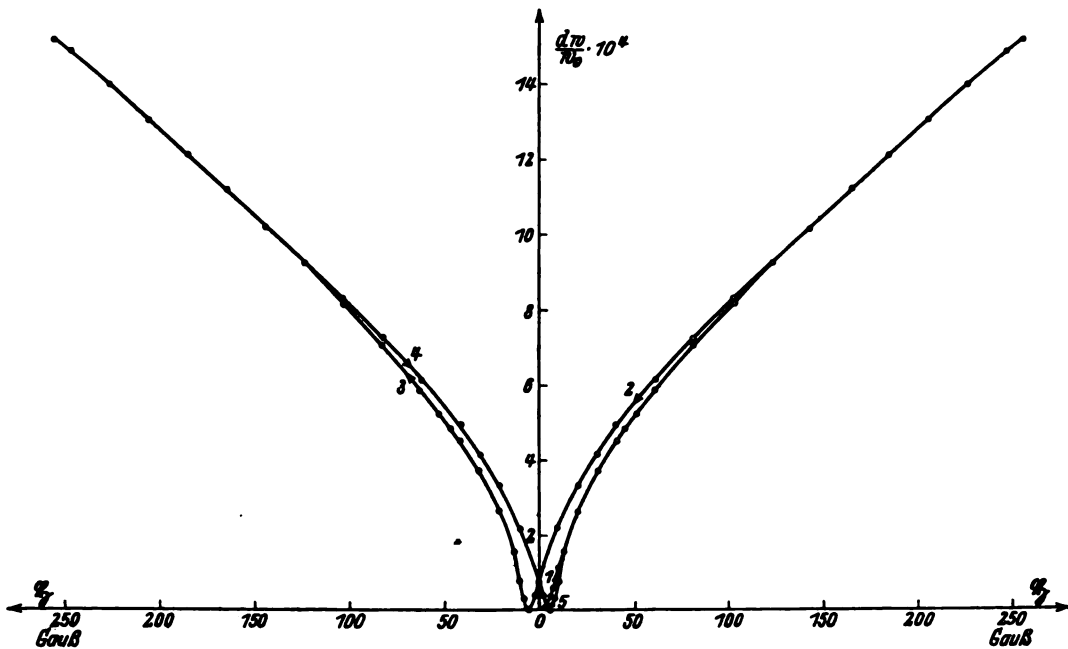


Fig. 14.

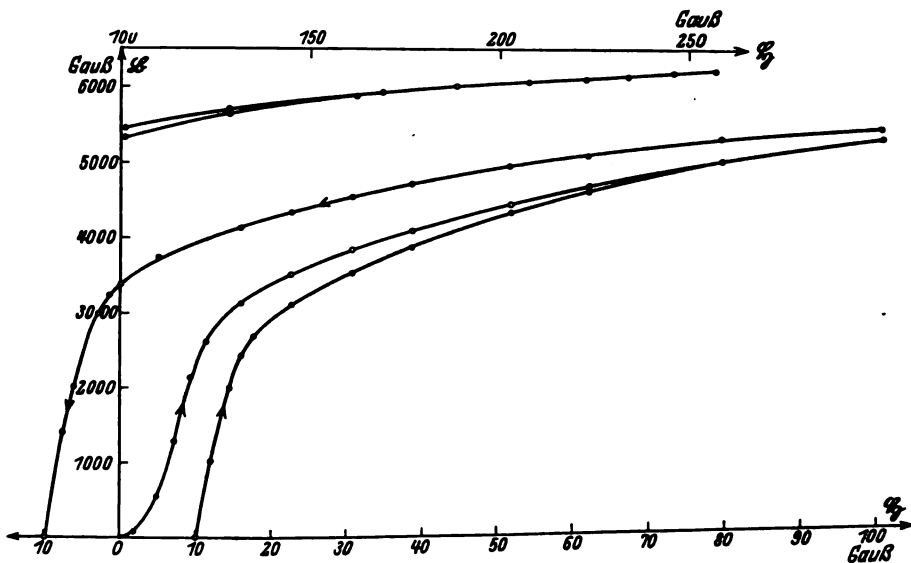


Fig. 15.

Die Schleifenbildung bei diesen Kurven ist allerdings nicht sehr groß, ließ sich aber beliebig oft reproduzieren, sofern zwischen zwei Beobachtungsreihen das Probematerial vor mechanischen und thermischen Beanspruchungen geschützt wurde.

Es ist von vornherein nicht zu entscheiden, ob diese Schleifenbildung bedingt ist durch Meßfehler oder durch Strukturänderungen, die das Magnetfeld in den äußerst dünnen Drähten von nur $\frac{1}{10}$ mm Radius (durch Magnetostriktion oder dgl.) hervorruft, und die ihrerseits bis zu einem

gewissen Grade mit widerstandsbestimmend sind. Durch Magnetostruktionswirkungen allein können allerdings die hier beobachteten Widerstandsänderungen nicht erklärt werden, worauf schon von vielen Beobachtern, als letztem von Webster, hingewiesen worden ist. Die Magnetostriktion ist bei den Feldern, bei denen hier beobachtet wurde, viel zu klein, als daß sie für Widerstandsänderungen von der gemessenen Größenordnung verantwortlich gemacht werden könnte. Erst bei stärksten Feldern müßte man eine Korrektur einführen, welche die Magneto-

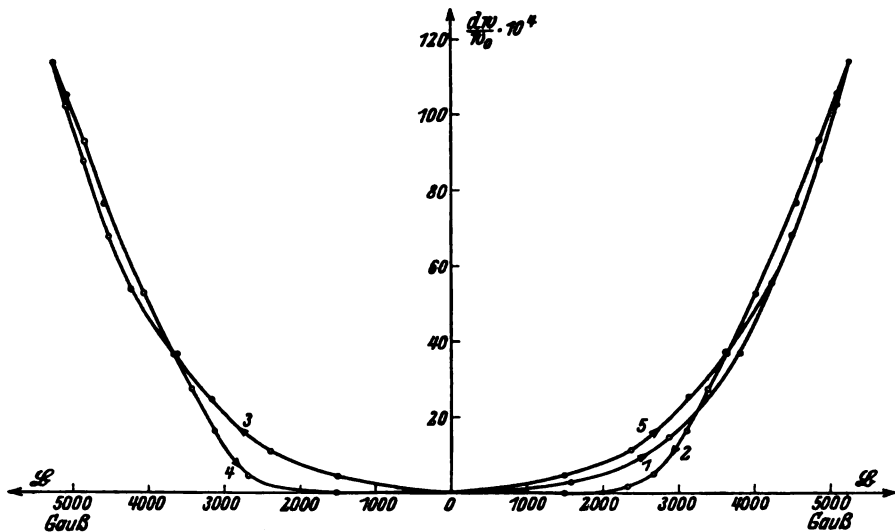


Fig. 16.

striktion berücksichtigt. Es ist zu vermuten, daß erst Messungen an Einkristallen ferromagnetischer Stoffe ganz einwandfreie Resultate ergeben würden, bei denen dann auch vermutlich die Widerstandsänderung eindeutig mit der magnetischen Induktion $\mathfrak{B}$ verlaufen, d. h. keine Schleifenbildung der Kurven $dw/w_0 = f(\mathfrak{B})$ mehr auftreten würde (vgl. W. L. Webster (8)).

In früheren Arbeiten ist vielfach versucht worden (A. Gray und E. T. Jones (32)), die Abhängigkeit $dw/w_0 = f(\mathfrak{B})$ bzw. $f(J)$ formelmäßig

Auch aus unseren Kurven lassen sich rein empirisch Aussagen machen über die Größenordnung der Konstanten c und über die Art der funktionalen Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung dw/w_0 von der magnetischen Induktion $\mathfrak{B}$. Die Kurven Fig. 19 und 20 sollen das zeigen. Hier sind für Eisen und Nickel zwei jungfräuliche Kurven $dw/w_0 = f(\mathfrak{B})$ aufgetragen (durch kleine Kreise kenntlich), daneben aber gleichzeitig Kurven von dem Charakter $dw/w_0 = c\mathfrak{B}^2, = c\mathfrak{B}^3, = c\mathfrak{B}^4$ usw. Man sieht ohne weiteres, daß der Exponent x im wesentlichen zwischen 3 und 4 liegt. Für größere Induktionen $\mathfrak{B}$ kommen, namentlich beim Eisen, noch höhere Potenzen (bis zur 6.) in Frage. Zur Darstellung des gesamten Kurvenverlaufes wird die Formel (19) nicht hinreichend sein, eher die Form (20). Es hat aber wenig Sinn, auf diesem rein empirischen Wege mehr als ein qualitatives Bild erstreben zu wollen, etwa eine genaue Formel. Für verschieden bearbeitete Materialien würden sich doch jeweils kleine Unterschiede ergeben.

Die Größenordnung der Konstanten ist für

$$\text{Eisen: } c = 10^{-20}, \text{ für } \frac{dw}{w_0} = c\mathfrak{B}^4,$$

$$\text{Nickel: } c = 10^{-15}, \text{ für } \frac{dw}{w_0} = c\mathfrak{B}^{3,4}.$$

Ein Vergleich der Ergebnisse an auf anderem Wege gewonnenen theoretischen Resultaten ist in unserem Fall nicht möglich; eine Theorie der Widerstandsänderung von Ferromagneten im Magnetfeld ist bisher noch nicht entwickelt worden, sondern lediglich eine solche für dia- und paramagnetische Stoffe (s. u. Literatur: Bloch (9), A. Sommerfeld (10) usw.).

Die eigenartigen Ergebnisse der Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe in Magnet-

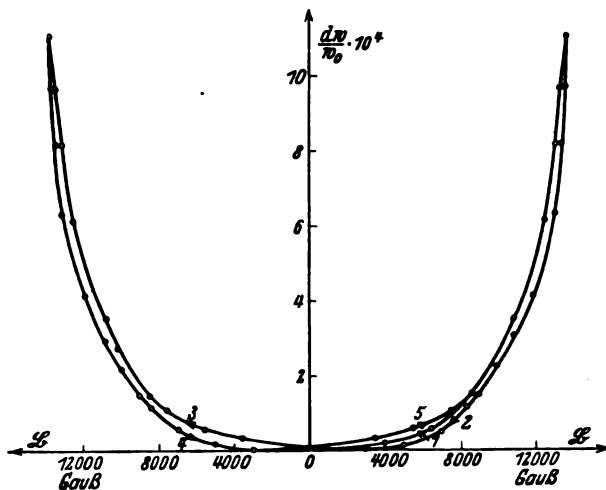


Fig. 17.

auszudrücken, d. h. das Aussehen der Funktion f zu finden. Es ergab sich die Form:

$$dw/w_0 = c\mathfrak{B}^x, \quad (19)$$

wo c eine Konstante ist und der Exponent x bei den verschiedenen Beobachtern zwischen 2 und 6 variiert, oft in der Form:

$$dw/w_0 = c_1\mathfrak{B}^{x_1} + c_2\mathfrak{B}^{x_2} + c_3\mathfrak{B}^{x_3}. \quad (20)$$

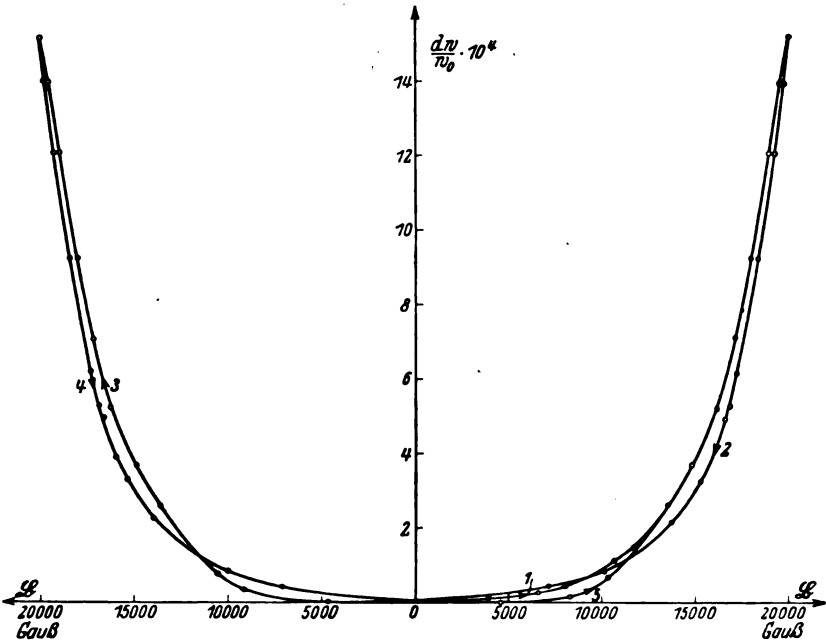


Fig. 18.

feldern müßten von einer umfassenden Theorie der elektrischen Leitfähigkeit und des Ferromagnetismus — beide lassen sich heute nicht mehr trennen — wiedergegeben werden.

Die letzte und erfolgreichste Entwicklung der Elektronentheorie ist auf wellenmechanischer

Elektronenwellen interferieren, es entstehen Beugungsmaxima und -minima. In unserem Falle spielt sich dieser ganze Vorgang im Magnetfelde ab. Es könnte nun möglich sein, die hier beobachteten galvanomagnetischen Effekte auch theore-

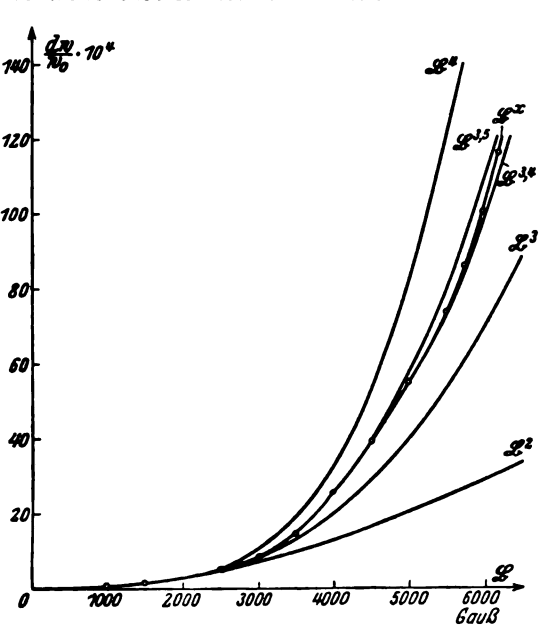


Fig. 19.

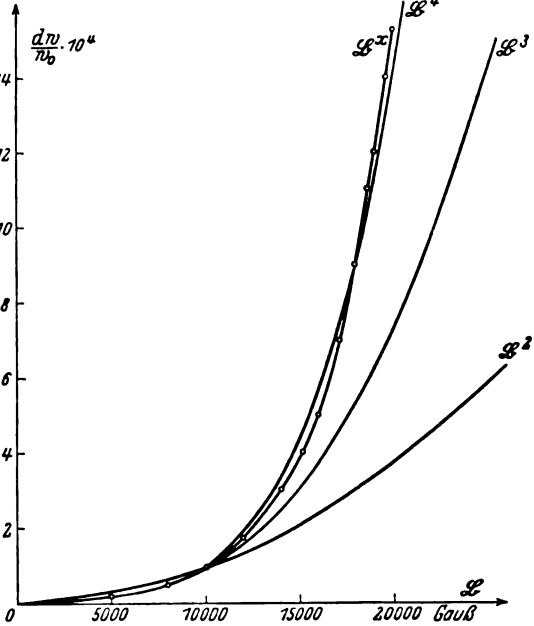


Fig. 20.

Grundlage aufgebaut (Houston, Sommerfeld u. a.). Die de Broglie-Welle, welche das freie Elektron repräsentiert, wird am Metallatom bzw. am Atomgitter gebeugt, die abgebeugten

tisch zu erfassen, wenn man auf die Beugung der Elektronenwellen ähnliche Überlegungen anwendet, wie in der Magneto-optik auf das Verhalten optischer Wellen im Magnetfeld.

V. Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Das longitudinale Magnetfeld bewirkt bei den Ferromagneten Eisen und Nickel stets eine Zunahme des elektrischen Widerstandes.

2. Es lassen sich „Widerstandshysteresiskurven“ aufnehmen, $dw/w_0 = f(\mathfrak{H})$, welche dieselben typischen Erscheinungen aufweisen wie magnetische Hysteresisschleifen: Widerstandsremanenz, -koerzitivkraft usw.

3. Mit Hilfe der Magnetisierungskurve läßt sich die Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Magnetisierung darstellen, $dw/w_0 = f(\mathfrak{B})$. Die relative Widerstandsänderung ist in erster Annäherung proportional der 3. bis 4. Potenz von $\mathfrak{B}$.

4. Auch bei der Darstellung $dw/w_0 = f(\mathfrak{B})$ ergibt sich noch eine schwache Schleifenbildung nach Art der Hysteresiskurve, die vielleicht auf Grund mechanischer Strukturänderungen, hervorgerufen durch Magnetostriktion oder dgl., zu erklären ist. Denkbar wäre es allerdings auch, daß diese Schleifenbildung durch irgendwelche Fehlerquellen bedingt ist; doch ließen sich solche trotz genauester Nachprüfung nicht feststellen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für angewandte Elektrizität, Göttingen, ausgeführt. Dem Leiter dieses Institutes, meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Prof. Dr. Max Reich, bin ich für seine kritischen Beratungen zu dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Literatur.

- 1) J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **49**, 31, 1928.
- 2) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **49**, 619, 1928.
- 3) Dorfmann und Janus, Zeitschr. f. Phys. **48**, 1026, 1928.
- — u. Kikoïn, Zeitschr. f. Phys. **54**, 1929.
- 4) W. Thomson, Phil. Trans. **146**, 736, 1856.
- 5) Kapitza, Proc. Roy. Soc. **115**, 1927; Proc. Roy. Soc. **119**, 1928; Proc. Roy. Soc. **123**, 1929.
- 6) Meissner und Scheffers, Physik. Zeitschr. **30**, 827, 1929; Naturw. **18**, 110, 1930.
- 7) F. Vilbig, Arch. f. Elektr. **22**, 194, 1929.
- 8) W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. **113**, 196, 1926.
- 9) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **53**, 216, 1929.
- 10) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **47**, 1, 43, 1928; Naturw. **15**, 825, 1927; **16**, 374, 1928.
- 11) R. Swinne, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemenskonz. **7**, 2, 85, 1928.
- 12) E. P. Adams, Phys. Rev. **24**, 428, 1907.
- 13) F. Auerbach, Wied. Ann. **5**, 289, 1878.
- 14) O. v. Auwers, Naturw. **16**, 669, 1928; **17**, 867, 1929.
- 15) G. Barlow, Ann. d. Phys. **12**, 807, 1903.
- 16) F. Blake, Verh. D. phys. Ges. **294**, 1907; Ann. d. Phys. **28**, 449, 1909.
- 17) D. Goldhammer, Wied. Ann. **31**, 360, 1887; Wied. Ann. **36**, 804, 1889.
- 18) W. Grotrian, Naturw. **16**, 44, 1928.
- 19) L. Grunmach, Verh. D. phys. Ges. **359**, 1906; Ann. d. Phys. **22**, 141, 1907.
- 20) C. W. Heaps, Phil. Mag. **22**, 900, 1911.

- 21) W. A. Jenkins, Phil. Mag. **27**, 731, 1914.
- 22) Jones u. Malan, Phil. Mag. **27**, 649, 1914.
- 23) K. Siebel, Die Elektrizität in Metallen. (Braunschweig, Vieweg, 1922.)
- 24) S. R. Williams, Phys. Rev. **2**, 241, 1913.
- 25) v. Wyss, Wied. Ann. **36**, 447, 1889.
- 26) H. Zahn, Ann. d. Phys. **14**, 886, 1904; Jahrb. d. Rad. **5**, 166, 1908.
- 27) Geiger u. Scheel, Handbuch der Physik.
- 28) L. Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus,
- 29) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.
- 30) J. A. Ewing, Magnetische Induktion.
- 31) N. H. Frank, Zeitschr. f. Phys. **60**, 682, 1930.
- 32) A. Gray u. E. T. Jones, Proc. R. Soc. **67**, 208, 1901.

(Eingegangen 26. März 1930.)

Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen.

2. Mitteilung.

Von W. Meißner und H. Scheffers.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Zu unserer ersten Mitteilung¹⁾ hat Kapitza²⁾ bezüglich einiger Punkte kritische Bemerkungen veröffentlicht. Er kommt bei der Auswertung unserer Messungen zu Ergebnissen, die im Gegensatz zu unseren Schlußfolgerungen seiner Ansicht nach mit seinen theoretischen Ableitungen vereinbar sind. Ferner versucht er seine Hypothese betreffs des Zustandekommens der Supraleitfähigkeit aufrecht zu halten. Wir können den Schlußfolgerungen Kapitzas in den meisten Punkten nicht beistimmen aus Gründen, die im folgenden dargelegt sind.

1. Um die in Fig. 1 gezeichnete Asymptote an die experimentelle, $\Delta R/R_0$ als Funktion von H darstellende Kurve zu ermitteln (ΔR = Widerstandszunahme, R_0 = Widerstand bei 0° C, H = Feldstärke), haben wir selbst in einzelnen Fällen eine Hyperbelgleichung benutzt. Kapitza findet für unsere beobachteten Kurven andere Asymptoten, wenn er statt der Hyperbelgleichung seine Formeln für die Kurven benutzt.

Wir haben der Hyperbelgleichung keine besondere Bedeutung beigemessen, sogar ausdrücklich betont, daß sie für kleine H die Beobachtungen nicht richtig wiedergibt (1. Mitteilung S. 834 und 836). Wenn ein Zweifel daran besteht, ob ihre Benutzung zur Berechnung der Asymptote zulässig ist, kann man sich mit einem rein graphischen Verfahren begnügen, das zur Beurteilung der vorliegenden Frage ausreicht, obwohl unserer

1) Phys. Zeitschr. **30**, S. 827, 1929.

2) Kapitza, Proc. Roy. Soc. A. **126**, 683/695, 1930.

Meinung nach mit der Hyperbelextrapolation genauere Aussagen zu erhalten sind.

Es handelt sich hauptsächlich darum, ob Abschnitt a (Fig. 1) ebenso groß ist wie Restwiderstand: R_0 und also wie diese Größe temperaturunabhängig.

In Fig. 2 und 3 sind unsere und Kapitza's Messungen an Gold bei etwa $78,5^{\circ}$ (flüssiger

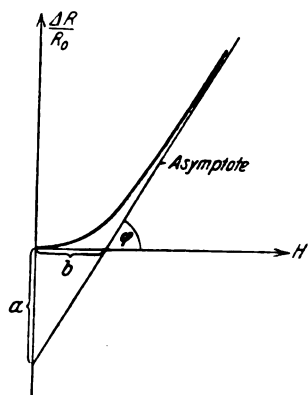


Fig. 1. Art der Widerstandszunahme im Magnetfeld.

Stickstoff) dargestellt. Dabei sind Au 11 und Au 5 zwei Goldeinkristalle großer Reinheit (Au 11 der reinere), Au II ein nicht sehr reiner Golddraht. Die Kurve Kapitza für sein Gold, dessen Reinheit, nach dem Wert von R/R_0 in flüssigem Stickstoff beurteilt, zwischen der von Au II und Au 5 liegt, haben wir der ersten Arbeit Kapitza's (Proc. Roy. Soc. 123, 303, 1929) unter Umrechnung¹⁾ auf unseren Ordinatenmaßstab entnommen.

Zur Gewinnung der Asymptoten an unsere zusammenfallenden Kurven für Au 5 und Au 11 verfährt Kapitza so, daß er die Gleichungen (1) und (2) (vgl. S. 683 seiner zweiten Mitteilung) seiner Theorie

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \beta' \cdot \frac{H^2}{3H_k^2}; H \leq H_k \quad (1)$$

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \beta' \left(H - H_k + \frac{H_k^2}{3H} \right); H \geq H_k, \quad (2)$$

in denen H_k mit unserem b , sowie $\beta' = \tan \varphi$ mit a/b identisch ist, auf unsere Beobachtungen bei $78,5^{\circ}$ anwendet; er erhält dadurch die in den Fig. 2 und 3 mit 1 bezeichnete Asymptote mit den Werten $a = 0,8 \cdot 10^{-3}$ und $b = H_k = 7,8$ K-Gauß. Da nun der Restwiderstand: R_0 z. B. für Au 11 nach unseren Messungen $0,29 \cdot 10^{-3}$ beträgt²⁾, hält er in Anbetracht der Streuung der Beobach-

tungspunkte (vgl. unsere 1. Mitteilung) die Übereinstimmung seines a mit diesem Wert für ausreichend, umso mehr, als die nach seinen Werten auf Grund von Gleichung (1) und (2) berechnete Kurve mit unserer beobachteten nahezu übereinstimmt. Dieser Schluß ist jedoch nicht stichhaltig; denn setzt man z. B. $a = 28 \cdot 10^{-8}$ und $b = H_k = 46$ K-Gauß (Werte unserer 1. Mitteilung) und berechnet damit, da jetzt überall $H < H_k$ ist, nur nach der ersten Kapitza'schen Gleichung eine Kurve, so findet man, daß diese sich sogar noch besser mit der von uns durch Ausgleichung der Beobachtungen gefundenen deckt. Das heißt aber, daß man unsere Kurve mit allen möglichen Werten von a und b darstellen kann; der mathematische Grund hierfür liegt offenbar darin, daß der Faktor in Gleichung (1)

$$\frac{\beta'}{H_k} = \frac{a}{H_k^2} = \frac{a}{b^2}$$

denselben Wert für alle möglichen Werte von a und b haben kann, und daß die Kurve nach Gleichung (2) sich oberhalb H_k nur sehr langsam von der durch (1) gegebenen Kurve entfernt. Man kann also aus den Beobachtungen bis $12,5$

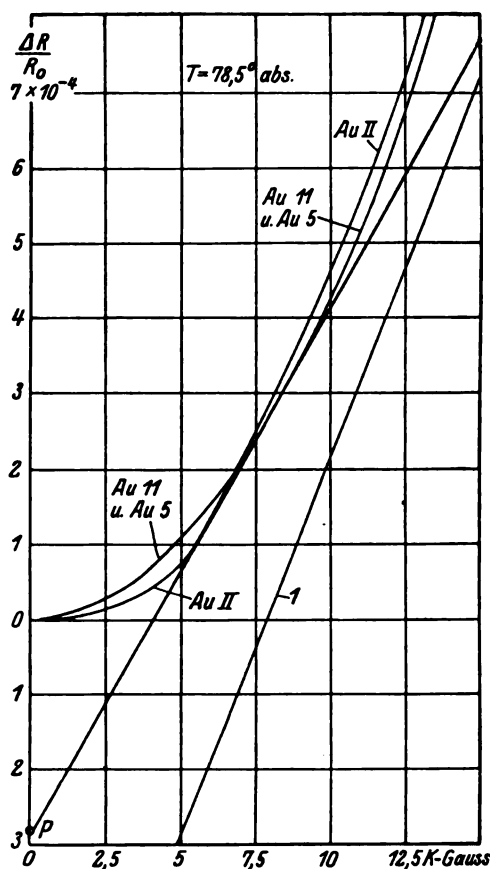


Fig. 2. Messungen mit flüssigem Stickstoff bis $12,5$ K-Gauß. 1 Asymptote berechnet von Kapitza für Au 11 und Au 5. OP Restwiderstand: R_0 für Au 11.

1) Aus dem von Kapitza angegebenen Wert von R/R_r (R_r = Widerstand bei Raumtemperatur) wurde mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten der nur wenig davon verschiedene Wert R/R_0 berechnet.

2) Kapitza setzt dafür irrtümlicherweise $0,38 \cdot 10^{-8}$.

K-Gauß (bei $78,5^\circ$) (Fig. 2) die Asymptote unmöglich errechnen, und wir haben das in der 1. Mitteilung auch nicht versucht. Dagegen sieht man ohne weiteres aus Fig. 2, daß es offenbar selbst bei Berücksichtigung der Streuung der Beobachtungspunkte (vgl. unsere 1. Mitteilung) unmöglich ist, vom Punkt P aus eine Asymptote zu ziehen, was bei Richtigkeit der Kapitzaschen Hypothese angängig sein müßte.

Anhaltspunkte über die wahre Lage der Asymptote kann man nur gewinnen, wenn es erlaubt ist, die Messungen bei hohen Feldern (Fig. 3) hin-

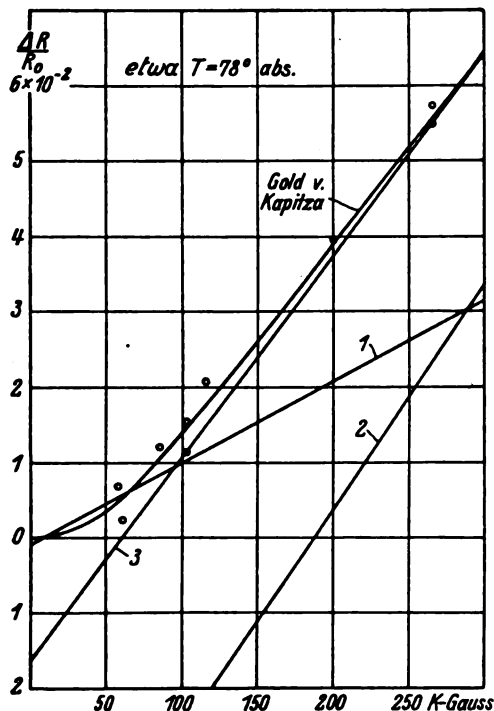


Fig. 3.

Messungen mit flüssigem Stickstoff bis 300 K-Gauß.

1 Asymptote berechnet von Kapitza für Au 5 u. Au 11

2 „ „ „ „ „ Au II

3 „ „ „ „ „ sein Gold

Kreise = Beobachtungspunkte Kapitza's.

zuziehen, wie wir es auch in unserer 1. Mitteilung taten. Nach Kapitza's eigenen Messungen an verschiedenen guten Materialien (Proc. Roy. Soc. **123**, S. 302, Fig. 5, 1929) und an Legierungen (S. 336) sowie auch nach unseren Messungen an Au 11 und Au 5 bei noch tieferen Temperaturen (Au II scheidet wegen anormaler Kurvenform aus) ist der Kurvenanstieg, d. h. auch die Asymptote bei gleicher Temperatur allgemein um so steiler, je besser die Materialprobe ist. Bei einer Gold-Silber-Legierung mit 25 Proz. Silbergehalt ist nach Kapitza bis 300 K-Gauß überhaupt keine Widerstandszunahme feststellbar. Danach hat die in Fig. 3 ebenfalls eingetragene, von Kapitza berechnete Asymptote 1

offenbar eine unmögliche Lage, da Au 11 viel reiner als das Gold von Kapitza ist; die wahre Asymptote für Au 11 muß also sogar noch steiler verlaufen als die Asymptote für Kapitza's Gold. Da nach Fig. 2 die Kurven für die verschiedenen Goldproben bei kleinen H fast zusammenfallen, so wird wahrscheinlich der a -Wert für Au 11 sogar noch größer als für Kapitza's Gold sein. Für letzteres ist $a = 16,5 \cdot 10^{-3}$, während der von Kapitza für Au 11 errechnete a -Wert nur $0,8 \cdot 10^{-3}$ ist. Der wahrscheinliche a -Wert für Au 11 ist also $\gg 0,8 \cdot 10^{-3}$, während der wahre Restwiderstand für Au 11 nur $0,29 \cdot 10^{-3} R_0$ ist.

Ebensowenig wie für Au 11 und Au 5 kann man für Au II aus den Beobachtungen bis 12,5 K-Gauß (Fig. 2) eine Asymptote errechnen. Die von Kapitza berechnete Asymptote 2 ist in Fig. 3 eingetragen. Wir halten ihre Lage für sehr unwahrscheinlich, legen aber auf die Beobachtungen an Au II überhaupt keinen Wert, da Au II in ganz tiefen Temperaturen ja eine absonderliche, offenbar auf Eisengehalt zu schiebende Kurvenform ergibt, die auch bei $78,5^\circ$ sich im Gebiete kleiner H bemerkbar macht.

Im Gegensatz zu den Messungen bei $78,5^\circ$ liefern die Messungen in flüssigem Wasserstoff direkt Näherungswerte für die Asymptotenrichtungen, da die Beobachtungen bis in das Gebiet gehen, wo dR/dH nahezu konstant ist. Kapitza berechnet für die Asymptote an die Kurve für Au 11 den Wert $a = 0,77 \cdot 10^{-3}$. Die ihm entsprechende in Fig. 4 eingezeichnete Kapitza'sche Asymptote 1 verläuft aber dem mittleren Teil unserer gerade bei 20° abs. sehr genauen Kurve parallel. Also ist für Au 11 $a > 0,77 \cdot 10^{-3}$, etwa $1,0 \cdot 10^{-3}$, während Restwiderstand: $R_0 = 0,29 \cdot 10^{-3}$ ist.

Setzt man für Au 11 $a = OP_1 =$ Restwiderstand: R_0 und zeichnet die Tangente an die Kurve von P_1 aus, so erhält man eine Linie, die als Asymptote völlig unmöglich ist (Fig. 4). Eben- sowenig ist es möglich von P_2 ($OP_2 =$ Restwiderstand: R_0 für Au 5) aus eine Asymptote an die Kurve für Au 5 zu legen. Es muß hierbei noch betont werden, daß sowohl der Restwiderstand wie die durch die Beobachtungen bei $20,4^\circ$ gelieferten a -Werte so genau sind, daß der Unterschied von mehreren 100 Proz., wie er selbst zwischen den von Kapitza berechneten a -Werten und dem Restwiderstand vorhanden ist, auf keinen Fall auf Beobachtungsfehler geschoben werden kann.

Aus unseren Messungen bei $4,2^\circ$ kann man — darin stimmen wir Kapitza zu — die Asymptotenrichtung nicht mit großer Sicherheit entnehmen, aber zweifellos weicht die Tangente im obersten Punkt nicht im entferntesten so weit von der Asymptote ab wie bei $78,5^\circ$, da die oberen Stücke der Kurven (besonders deutlich bei Au 5,

wo die Beobachtungswerte sehr wenig streuen) merklich gerade sind. Es ist aber möglich, daß

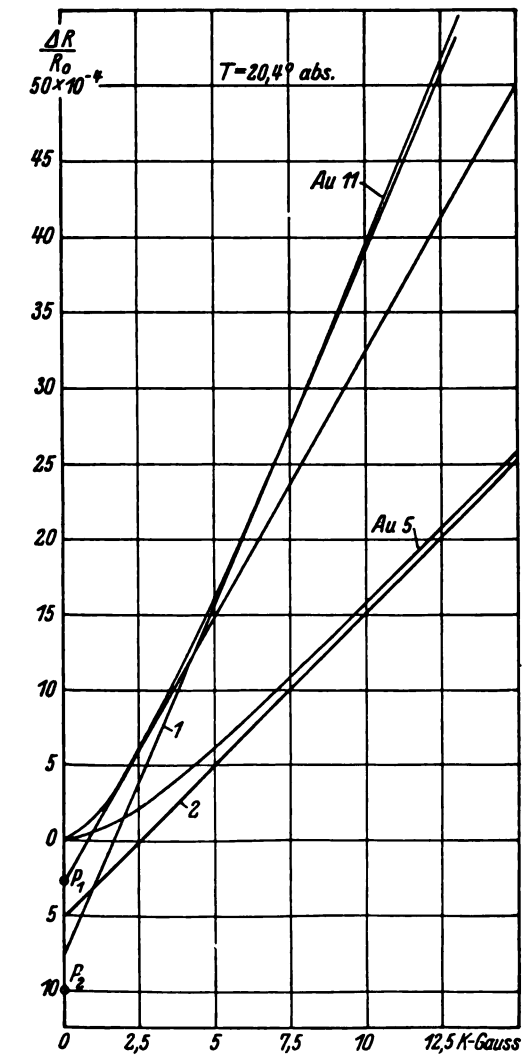


Fig. 4. Messungen mit flüssigem Wasserstoff. 1 und 2 Asymptoten berechnet von Kapitza für Au 11 und Au 5. OP_1 und OP_2 Restwiderstand: R_0 für Au 11 und Au 5.

die a -Werte etwas höher sind als die von uns angegebenen durch Hyperbelextrapolation berechneten Werte. Sicherheit werden Messungen bei höheren Feldstärken geben, die von uns vorbereitet sind.

Schließlich sei bemerkt, daß der Restwiderstand wiederholt bestimmt wurde und vor den Messungen bei $78,5^{\circ}$ und $20,4^{\circ}$ denselben Wert hatte, wie nach den Messungen bei $4,2^{\circ}$. Die Art der Montierung war während der ganzen Zeit dieselbe und möglichst spannungsfrei. Eine Erklärung der Unterschiede zwischen a -Wert und Restwiderstandswert: R_0 durch Spannungsänderungen u. dgl., wie Kapitza sie vermutet, ist also ausgeschlossen.

Faßt man das, was sich ohne alle Rechnung, lediglich durch Betrachten der Beobachtungskurven angeben läßt, zusammen und vergleicht es mit Kapitzas errechneten Werten, so erhält man Tabelle I.

Kapitza sieht die großen Unterschiede zwischen den von ihm berechneten a -Werten und dem Restwiderstand: R_0 noch als verträglich mit seiner Hypothese an. Uns erscheint die Abweichung von mehr als 100 Proz. bei Au 11 schon so groß, daß man von Übereinstimmung zwischen Restwiderstand und a -Werten nicht sprechen kann. Noch viel weniger scheint uns dies möglich, falls man die Kapitzaschen errechneten a -Werte durch die den Beobachtungen nach den obigen Darlegungen entsprechenden ersetzt, die teilweise nicht einmal der Größenordnung nach mit dem Restwiderstand: R_0 übereinstimmen.

Es ist auch nicht einmal zutreffend, daß kleineren Restwiderständen auch kleinere a -Werte entsprechen, wie die Messungen mit flüssigem Wasserstoff, die besonders zuverlässig sind, zeigen.

Selbstverständlich ist aber die Häufung der Beobachtungen erwünscht. Messungen an anderen Metallkristallen sind von uns vorbereitet.

2. Bezüglich seiner Hypothese, daß die Supraleitfähigkeit lediglich durch plötzliches Verschwinden des Restwiderstandes zustande kommt, gibt Kapitza die von uns betonte Schwierigkeit

Tabelle I.

Goldprobe	Restwiderstand zu $R_0 \times 10^3$	a -Wert $\times 10^3$ bei					
		$T = 78,5^{\circ}$		$T = 20,4^{\circ}$		$T = 4,2^{\circ}$ abs.	
		Berechnet von Kapitza	Nach den Kurven	Berechnet von Kapitza	Nach den Kurven	Berechnet von Kapitza	Nach den Kurven
Au 11	0,29	0,8	$\gg 0,8$ $= \sim 20$	0,77	etwas $> 0,77$ $= \sim 1$	0,4 ?	etwas $> 0,1$
Au 5	1,01	0,8	$\gg 0,8$ $= \sim 20$	0,5	0,5	—	etwas $> 0,05$

zu, die darin besteht, daß z. B. bei Blei im supra-leitenden Zustande $R/R_0 < 10^{-10}$ (sogar $< 10^{-12}$)¹⁾ ist, also viele Zehnerpotenzen kleiner als der Wert, den man für ideal reines Blei dicht oberhalb des Sprungpunktes annimmt. Er sieht aber die Möglichkeit für einen Ausweg darin, daß der Widerstand zwischen $7,3^\circ$ und der Temperatur, bei der die Messung $R/R_0 < 10^{-12}$ ausgeführt wurde ($4,2^\circ$), außerordentlich rasch fällt, also etwa von 10^{-4} auf 10^{-12} .

Dieser Ausweg ist aber unmöglich: Messungen des einen von uns unmittelbar unterhalb des Sprungpunktes zeigten, daß dort $R/R_0 < 10^{-9}$ ist, wobei die Grenze nur durch die Meßgenauigkeit gegeben war. Es wurde dabei nämlich nicht, wie bei den Leidener Versuchen, die Relaxationszeit für den Dauerstrom in einem Bleiring bestimmt, sondern nur eine einfache Widerstandsmessung vorgenommen: Eine Bleispule von etwa 8 Ohm Widerstand bei 0° C wurde unterhalb des Sprungpunktes mit 0,12 Ampere belastet und bei langsamer Steigerung der Temperatur und ständigem Kommutieren des Belastungsstromes festgestellt, daß an den Enden des Widerstandes keine Spannung auftrat, die $> 10^{-9}$ Volt war (entsprechend 0,1 mm Galvanometerausschlag). Diese Grenze der Beobachtungsgenauigkeit wurde erst in dem Moment überschritten, wo der plötzliche Anstieg des Widerstandes zu seinem Wert oberhalb des Sprungpunktes begann, d. h. erst bei etwa $7,3^\circ$ abs. Bei dieser Temperatur war also noch $R < 10^{-8}$ Ohm und also $R/R_0 < 10^{-9}$.

Wollte man die Kapitazsche Hypothese retten, so müßte man also annehmen, daß für ideal reines Blei R/R_0 bei $7,3^\circ < 10^{-9}$ ist, wahrscheinlich bei Erreichung großer Meßgenauigkeit $\ll 10^{-9}$. Dies ist aber so gut wie ausgeschlossen. Grüneisen²⁾ ist z. B. der Meinung, daß der Wert $R/R_0 = 0,001$ für das von Onnes und Tuyn untersuchte Blei bei $7,26^\circ$ abs. ungefähr dem des ideal reinen Bleis entspricht, daß also der Restwiderstand nahezu zu vernachlässigen ist. Wir hatten in unserer ersten Mitteilung schon vorsichtshalber für ideal reines Blei bei $7,3^\circ$ abs. nur ein R/R_0 von der Größenordnung 10^{-4} angenommen.

Daß R/R_0 dort $< 10^{-9}$ ist, dürfte aber aus folgenden Gründen unmöglich erscheinen: Es müßte dann der ganze Betrag $0,001 R_0$ aus Restwiderstand bestehen und dementsprechend bei allen höheren Temperaturen von R abgezogen werden. Tut man dies mit Kapitza, so erhält man unterhalb 11° abs. einen derartig steilen Abfall des Widerstandes, wie ihn die Kapitazsche

Fig. 3 darstellt. Zwischen $10,5$ und $8,5^\circ$ abs. ist dann, wenn man direkt die Leidener Beobachtungswerte unter Abzug von $0,0010 R_0$ benutzt, der Widerstand im Mittel proportional der 7,5ten Potenz der Temperatur, zwischen $8,8$ und $7,7^\circ$ der 15,6ten Potenz der Temperatur. Bei $7,3^\circ$ wäre dann der Widerstand wirklich 0. Mit Rücksicht auf letzteres scheint uns in Kapitza's Fig. 3 die punktierte Linie unterhalb $7,6^\circ$ nicht seiner Angabe, daß er den ganzen Widerstandsbetrag bei $7,3^\circ$ als vom Restwiderstand herrührend ansieht, zu entsprechen: Unterhalb $7,3^\circ$ hat seine Kurve keinen Sinn und ebensowenig die Vermutungen über die Potenz, mit der der Widerstand dort abfällt.

Nun liegt aber bisher nicht der geringste Anlaß vor anzunehmen, daß oberhalb des Sprungpunktes der Widerstand mit einer Potenz der Temperatur von der Größenordnung 16 ansteigt. Viel natürlicher erscheint uns die alte Annahme, daß am Sprungpunkt nicht nur der Restwiderstand, sondern auch der normale Widerstand des ideal reinen Materials verschwindet.

Gegen die Kapitazsche Hypothese spricht auch folgendes: Bernal¹⁾, der die Konsequenzen der Kapitzaschen Hypothese verfolgte und den Kapitza selbst anführt, wird dazu geführt, daß am Sprungpunkt zufolge „Ausfrierens“ der Verunreinigungen röntgenographisch und durch Beobachtung der mechanischen Eigenschaften Änderungen nachweisbar sein müßten. Letzteres ist nicht der Fall²⁾. Ersteres wahrscheinlich ebenfalls nicht³⁾.

Umgekehrt kann man sich das Zustandekommen der Supraleitfähigkeit mit Hilfe anderer Hypothesen qualitativ gut vorstellen: z. B. kann man mit Grüneisen⁴⁾ annehmen, daß es gleichzeitig zwei Arten von elektrischer Leitung gibt: eine durch freie Elektronen, eine zweite durch Übergang der Elektronen von Atom zu Atom. Am Sprungpunkt führt die zweite, widerstandslose, zum Kurzschluß. Der Strom durch freie Elektronen wird zu Null, so daß Widerstand und Restwiderstand bedeutungslos werden. Die Schwierigkeiten fangen erst an, wenn man theoretisch quantitativ Aussagen zu machen sucht, insbesondere über das plötzliche Verschwinden des Widerstandes, über die Reihenfolge der Sprungpunkte, über den Einfluß des Magnetfeldes und dgl.

¹⁾ Bernal, Trans. Faraday Soc. **25**, 373 u. 374, 1929.

²⁾ W. J. de Haas u. M. Kinoshita, Rigidity of supraconductive metals. Comm. Leiden 187 b. 1927.

³⁾ W. H. Keesom und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 1746, 1924.

⁴⁾ E. Grüneisen, Zeitschr. f. Phys. **51**, 652 bis 668, 1928.

(Eingegangen 3. April 1930.)

¹⁾ H. Kamerlingh Onnes, Rep. and Comm. IV. Int. Kältekongreß, London 1924, S. 180. W. Tuyn, Dissertation Leiden 1924.

²⁾ Grüneisen, Hdb. d. Phys. XIII, K 1, 20, Springer 1927.

Über den allgemeinen Charakter und die Gestalt der Formel für die Dielektrizitätskonstante unhomogener Mischungen.

Von A. Piekara.

§ 1.

Um die Dielektrizitätskonstante (DK) einer Mischung ohne sekundäre Einflüsse zu berechnen, steht eine ganze Reihe von verschiedenen Formeln zur Verfügung. In diesen Formeln treten folgende Größen auf: ε — die DK der Mischung, ε_1 und ε_2 — die DK der beiden Bestandteile und δ — die Volumenkonzentration jenes der Bestandteile, der die DK ε_1 besitzt. Diese Formeln lauten:

$$\sqrt{\varepsilon} = \delta \sqrt{\varepsilon_1} + (1 - \delta) \sqrt{\varepsilon_2} \quad (1)$$

(Beer),

$$\varepsilon = \delta \varepsilon_1 + (1 - \delta) \varepsilon_2 \quad (2)$$

(Silberstein),

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \delta \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} + (1 - \delta) \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \quad (3)$$

(Lorenz-Lorentz),

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + u} = \delta \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + u} + (1 - \delta) \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + u} \quad (4)$$

(Wiener),

(u ist eine Größe, die von der Art der Mischung abhängt),

$$\lg \varepsilon = \delta \lg \varepsilon_1 + (1 - \delta) \lg \varepsilon_2 \quad (\text{Lichtenecker}). \quad (5)$$

Wie man sieht, haben diese Formeln folgende Gestalt:

$$f(\varepsilon) = \delta f(\varepsilon_1) + (1 - \delta) f(\varepsilon_2). \quad (6)$$

Wir werden dieses so ausdrücken: die für die DK der Mischungen geltenden Formeln besitzen eine Additivitätseigenschaft¹⁾. Diese Eigenschaft ist nicht a priori sichtbar; sie ist auch keine Folge der Erfahrung. Es steht auch keine der Formeln (1) bis (5) mit der Erfahrung in Übereinstimmung.

In dieser Abhandlung werden nur solche Mischungen betrachtet, welche folgende Bedingungen erfüllen:

1. Keiner von den beiden Bestandteilen der Mischung übt auf die Eigenschaften des anderen Einfluß aus, d. h. bei der Mischung treten keine sekundären Erscheinungen auf.

2. Ein Bestandteil stellt eine Menge von Kügelchen dar, welche im Verhältnis zu ihren gegenseitigen Abständen klein sind und welche in regelloser Anordnung in dem zweiten Bestandteile eingebettet sind.

Solche Mischungen werden wir weiter „ideale (unhomogene) Mischungen“ nennen.

1) Die Ausnahme bildet die Rayleighsche Formel, s. Anm. 1 auf der S. 582.

Jetzt werden wir 3 Postulate aufstellen, welche durch die für die DK der idealen Mischungen geltende Formel erfüllt sein müssen. Diese Postulate werden auch, unter gewissen Bedingungen (s. unten), nicht nur für die idealen Mischungen Gültigkeit haben, sondern auch für Mischungen, die wir „quasi-ideale“ nennen werden. Diese unterscheiden sich von den idealen Mischungen nur durch nichtkugelige Gestalt der Bausteine; bei ihnen aber bildet unbedingt einer von beiden Bestandteilen eine geschlossene Phase.

Die DK ε der idealen Mischungen hängt von drei Größen ab: ε_1 , ε_2 und δ ¹⁾:

$$\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta). \quad (7)$$

Die oben erwähnten Postulate, welche durch die Funktion $\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$ erfüllt sein müssen, sind folgende:

Postulat I. a) $\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$ ist eine stetige und eindeutige Funktion, deren Veränderliche folgende Ungleichheiten erfüllen:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 > 1, \varepsilon_2 > 1, \varepsilon > 1, \\ 0 < \delta < 1; \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

b) $\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$ ist eine wachsende Funktion der beiden Veränderlichen ε_1 und ε_2 , wie sie auch ferner eine abnehmende Funktion der Veränderlichen δ ist, falls $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, oder eine wachsende, falls $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ ist;

$$\left. \begin{aligned} \text{c) es ist } F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, 0) &= \varepsilon_2 \\ \text{und } F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, 1) &= \varepsilon_1. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Postulat II. Es ist

$$F(n\varepsilon_1, n\varepsilon_2, \delta) = nF(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta), \quad (10)$$

wo n eine beliebige positive Zahl ist; d. h.: die DK der Mischung wird n -fach, wenn man die DK der beiden Bestandteile ver- n -facht. (Das ist das bekannte durch Wiener aufgestellte Proportionalitätspostulat.)

Postulat III.

$$\text{a) } \lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} \varepsilon = \lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta) = F^*(\varepsilon_2, \delta), \quad (11)$$

wo F^* eine stetige Funktion für $\varepsilon_2 > 1$ und $0 < \delta < 1$ bildet;

$$\text{b) } \lim_{\varepsilon_2 \rightarrow +\infty} \varepsilon = \lim_{\varepsilon_2 \rightarrow +\infty} F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta) = +\infty. \quad (12)$$

1) Ist die Mischung quasi-ideal, so hängt ε noch von 4 Faktoren ab:

1. von der Teilchengröße der dispersen Phase,
2. von der Art der Einlagerung der Teilchen,
3. von ihrer Raumorientierung und
4. von ihrer Form.

Unsere Betrachtungen sind für quasi-ideale Mischungen nur dann gültig, wenn die Faktoren 3 und 4 unveränderlich bleiben und wenn sich mit δ nur die Faktoren 1 und 2 in bestimmter und immer auf dieselbe Weise ändern. Im entgegengesetzten Falle würde die Funktion (9) von weiteren, näher nicht bestimmten Veränderlichen abhängig sein, oder sie würde eine nicht eindeutige Funktion von δ werden.

Bemerkung zum Postulat I. Die in diesem Postulat ausgesprochenen Forderungen sind eine Folge der physikalischen Bedeutung der Größen ε , ε_1 , ε_2 und δ . Aus a), b) und c) ergibt sich sofort:

$$\text{oder} \quad \left. \begin{array}{l} \varepsilon_1 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_2, \\ \varepsilon_2 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_1. \end{array} \right\} \quad (13)$$

Dieses Postulat wird durch alle Formeln (1) bis (5) erfüllt.

Bemerkung zum Postulat II. Dieses von O. Wiener stammende Postulat stützt sich auf die Tatsache, „daß der Verlauf der Kraftlinien an der Grenze zweier Mittel nur von dem Verhältnis, nicht aber von dem Absolutwert der Dielektrizitätskonstanten der beiden Bestandteile abhängt“¹⁾. Dieses Postulat erfüllen nur die Formeln (1), (2) und (5).

Bemerkung zum Postulat III. Die Gleichung (11) folgt im wesentlichen aus dieser Tatsache: Befindet sich zwischen Kondensatorplatten z. B. ein kleines Metallteilchen, dann wird die Kapazität dieses Kondensators zu einem Wert anwachsen, der sich stetig mit ε_2 und δ ändern wird. Wenn dagegen die DK ε_2 des umgebenden Mediums unbegrenzt anwächst, dann wächst auch unbegrenzt die DK der ganzen Mischung (Gleichung (12)). Sie verhält sich jetzt wie ein Leiter und der Verlauf der Kraftlinien ist unabhängig davon, was sich im Innern dieses Körpers befinden würde. Dieses Postulat wird durch keine der Formeln (1) bis (5) erfüllt²⁾.

§ 2.

Es ist nun die Frage, können die Formeln für die DK der Mischungen, falls sie den Additivitätscharakter besitzen (d. h. wenn sie die Gestalt der Gleichung (6) haben), alle im vorigen Paragraphen angeführte Postulate erfüllen? Die Antwort fällt verneinend aus. Ja, wir werden sogar folgenden Satz beweisen: eine Formel, die die Postulate I und III erfüllt, kann nicht den Additivitätscharakter besitzen. Dieser Satz wird so für ideale wie auch für quasi-ideale Mischungen gültig sein (s. die Vorbehalte in Anm. 1, S. 579, r. Sp.).

Der Beweis zerfällt in zwei Teile: A) wir

1) K. Lichtenegger, Physik. Zeitschr. 27, 117, 1926.

2) Der erste Teil des Postulates III (Gl. (11)) ist durch die Formeln von Lorenz-Lorentz und Wiener erfüllt. Deswegen wurde in meinen auf S. 581 zitierten Arbeiten für die DK der Emulsionen von Quecksilber in Vaseline und Öl eine von diesen Formeln, nämlich die Lorenz-Lorentzsche, angewandt. Andere Formeln sind nicht anwendbar, weil sie in diesem Falle für ε einen unendlichen Wert liefern.

werden zeigen, daß wenn eine reelle¹⁾ Funktion $f(\xi)$ der reellen Veränderlichen ξ die Gleichung (6) erfüllt, woraus berechnetes ε das Postulat I erfüllt, dann bildet $f(\xi)$ eine bestimmte, stetige und monotone Funktion für alle Werte $\xi \geq 1$, B) es wird gezeigt, daß wenn $f(\xi)$ obige Eigenschaften besitzt, dann steht die Gleichung (6) mit dem III. Postulat im Widerspruch.

A) Unsere Funktion $f(\xi)$ soll wenigstens für gewisse Werte von $\xi \geq 1$ bestimmte Werte annehmen, widrigenfalls verlöre unser Problem seinen Sinn. Es sollen also $f(\xi_1)$ und $f(\xi_2)$ bestimmte Werte von $f(\xi)$ sein, wobei z. B. $\xi_1 < \xi_2$ ist. Wenn wir $\varepsilon_1 = \xi_1$ und $\varepsilon_2 = \xi_2$ wählen, dann ist auf Grund des Postulates I $\xi = F(\xi_1, \xi_2, \delta)$ eine im Intervalle $(0,1)$ stetige Funktion der Veränderlichen δ . Sie nimmt von ξ_2 bis ξ_1 ab, wenn δ von 0 bis 1 wächst. Es ist ersichtlich, daß mit Hilfe der Gleichung:

$$f(\xi) = \delta f(\xi_1) + (1 - \delta) f(\xi_2)$$

$f(\xi)$ im ganzen Intervalle (ξ_1, ξ_2) bestimmt ist. Wenn wir dagegen $\varepsilon_1 = \xi_1$ und $\varepsilon = \xi_2$ wählen, dann folgt auf Grund des Postulates I, daß $\varepsilon_2 = \xi$ nur in den Grenzen $(\xi_2, +\infty)$ sich ändern kann. Wieder mit Hilfe der Gleichung (6):

$$f(\xi_2) = \delta f(\xi_1) + (1 - \delta) f(\xi)$$

sind wir imstande, die Funktion $f(\xi)$ für einen Wert $\xi_3 > \xi_2$ zu berechnen. Daraus folgt, daß $f(\xi)$ im ganzen Intervalle (ξ_1, ξ_3) bestimmt ist. Auf analoge Weise werden wir folgern, daß $f(\xi)$ für alle Werte von $\xi \geq 1$ bestimmt ist.

Um zu zeigen, daß bei unseren Voraussetzungen $f(\xi)$ eine stetige und monotone Funktion für $\xi \geq 1$ sein soll, bemerken wir, daß für bestimmte Werte ε_1 und ε_2 die Gleichung (6) folgende Form annimmt:

$$f[\xi(\delta)] = A\delta + B.$$

A und B sind hier konstante Glieder. $\xi(\delta)$ ist auf Grund des Postulates I eine im Intervalle $(0,1)$ stetige und monotone Funktion der Veränderlichen δ . Daraus ist ersichtlich, daß $f(\xi)$ eine stetige und monotone Funktion zwischen $\varepsilon_2 = \xi(0)$ und $\varepsilon_1 = \xi(1)$ bildet. Obige Eigenschaft ist für alle $\xi \geq 1$ wichtig, weil ε_1 und ε_2 beliebige aber mit (8) übereinstimmende Werte haben.

B) Jetzt können wir unseren Satz beweisen, daß die stetige und monotone Funktion $f(\xi)$ für $\xi \geq 1$ die Gleichung (6) nicht erfüllen kann, falls $\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$ das Postulat III erfüllt.

Um dies zu beweisen, nehmen wir an, daß solche Funktion existiert. Da sie stetig und mono-

1) Durch diese Voraussetzung wird unser Beweis nicht beschränkt. Wäre nämlich $f(\xi)$ eine komplexe Funktion, dann würde ihr reeller wie auch imaginärer Teil, jeder für sich, die Funktionengleichung (6) erfüllen müssen.

ton für alle $\xi \gg 1$ ist, so besitzt sie, falls $\xi \rightarrow +\infty$, entweder eine Grenze, oder sie strebt zum $\pm \infty$. Betrachten wir die beiden Fälle:

1. Es soll $\lim_{\xi \rightarrow +\infty} f(\xi) = a$ sein, wo a eine beliebige Zahl ist. Legen wir für ε_1 einen endlichen Wert, während $\varepsilon_2 \rightarrow +\infty$. Dann gibt die Gleichung (6):

$$f(\varepsilon) = \delta [f(\varepsilon_1) - a] + a.$$

Für alle $\varepsilon_1 \gg 1$ ist überdies $f(\varepsilon_1) \neq a$. Aus dieser Formel ergibt sich, daß für $\varepsilon_1 \gg 1$ und $0 < \delta < 1$ (die Zufälle des homogenen Mediums können wir außer acht lassen) $f(\varepsilon) \neq a$ ist; ε bleibt also endlich, was dem zweiten Teil des III. Postulates widerspricht.

2. Es soll $\lim_{\xi \rightarrow +\infty} f(\xi) = \pm \infty$ sein. Legen wir für ε_2 einen endlichen Wert, während $\varepsilon_1 \rightarrow +\infty$. Dann $f(\varepsilon_1) \rightarrow \pm \infty$ und für $0 < \delta < 1$ ist auch $f(\varepsilon) = \pm \infty$, wie das sich aus der Gleichung (6) ergibt. Das kann nur für $\varepsilon = +\infty$ gelten und steht mit dem ersten Teil des III. Postulates im Widerspruch.

Wir haben also folgenden Satz bewiesen: wenn die Veränderlichen ε , ε_1 und ε_2 durch eine die Postulate I und III erfüllende Funktion $\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$ gebunden sind, dann existiert keine Funktion $f(\xi)$, welche für diese Veränderlichen die Gleichung (6) erfüllen würde. Mit anderen Worten: die für die DK der idealen (und quasi-ideal)en Mischungen geltende Formel kann die durch die Gleichung (6) ausgedrückte Additivitätsbedingung nicht erfüllen.

Dieser Satz ist für alle $\varepsilon_1 \gg 1$, $\varepsilon_2 \gg 1$ und $0 < \delta < 1$ gültig. Man kann meinen, daß für nicht sehr verschiedene ε_1 und ε_2 eine Formel von Gestalt (6) mit der Erfahrung annähernd übereinstimmen wird¹⁾. Aber die Beschränkung des Variabilitätsbereiches von ε_1 und ε_2 (besonders aber von ε_1) vermindert sehr bedeutend die Anwendbarkeit der Formel. Man kann sie nicht z. B. für Metallkolloide, Emulsionen, deren Bestandteile sehr verschiedene DK haben, um so mehr für Quecksilberemulsionen und dergleichen anwenden. In der Erfahrung dagegen treten sehr oft sehr schwache Konzentrationen der dispersen Phase auf. Aus diesem Grunde werden wir die Überlegungen der nächsten Paragraphen nur für im Vergleich mit 1 sehr kleine Volumenkonzentrationen δ ($\delta \ll 1$) beschränken. Der Variabilitätsbereich von ε_1 und ε_2 dagegen wird ohne Beschränkung bleiben.

1) Vgl. die Anwendungen der logarithmischen Mischungsregel für binäre Gemische (K. Lichten-ecker, Physik. Zeitschr. 26, 297, 1925; 27, 833, 1926). Es ist ersichtlich, daß die Formeln (1), (2) und (5) desto größere Abweichungen von den Meßergebnissen liefern, je größer ε_1 von ε_2 ist.

§ 3.

Um die Funktion (9)

$$\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$$

etwas näher zu untersuchen, werden wir uns nicht nur auf die Postulate I, II und III stützen, sondern wir werden noch eine von dem Verfasser auf experimentellem Wege festgestellte Tatsache heranziehen¹⁾. Es zeigte sich nämlich, daß für Emulsionen von Alkohol-Wasser-Gemisch und Quecksilber in Paraffinöl die Abhängigkeit ε von δ (für $\delta \leq 0,002$) zur linearen Abhängigkeit sehr angenähert, dagegen für Emulsionen von Quecksilber in Vaseline diese Abhängigkeit — in experimentellen Fehlergrenzen — streng linear (sogar für $\delta \leq 0,034$) ist. Als Ursache dieser Abweichungen von der Linearität für flüssige Emulsionen nimmt der Verfasser eine richtende Wirkung an, die die elektrische Ladung der Kügelchen auf die Dipolmoleküle der Flüssigkeit ausübt. Die gerichteten Dipole reagieren fast gar nicht auf die Schwingungen des äußeren Feldes und auf solche Weise vermindert sich die DK der Emulsion. Diese sekundären Erscheinungen kommen in Vaselineemulsionen nicht vor. Folglich können wir annehmen, daß für die idealen Mischungen von sehr kleiner Volumenkonzentration der geschlossenen Phase ($\delta \ll 1$) ε eine lineare Funktion von δ ist. Also

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + \varphi \delta, \quad (14)$$

da $\varepsilon = \varepsilon_2$ sein muß, falls $\delta = 0$. Hier stellt φ eine von ε_1 und ε_2 , aber nicht von δ , abhängige

Funktion dar²⁾. Wenn wir $\frac{\varphi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)}{\varepsilon_2} = \psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ setzen, dann wird

$$\varepsilon = \varepsilon_2 [1 + \psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \cdot \delta].$$

Da für $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ und beliebiges δ $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$ sein soll, so muß $\psi(\varepsilon_1, \varepsilon_1) = 0$ sein. Die Formel (14) kann man also in folgender Gestalt ausdrücken:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \delta \right]. \quad (15)$$

Um einige Eigenschaften der Funktion Ψ zu erkennen, werden zu der Formel (15) die Postulate I, II und III angewandt. Es geht aus dem Postulat I hervor, daß $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ eine stetige Funktion der beiden Veränderlichen für $\varepsilon_1 \gg 1$ und $\varepsilon_2 \gg 1$ darstellt. Es kann nicht $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = 0$

1) A. Piekara, Bull. de l'Ac. Polonaise des Sc., Serie A, 201 und 223, 1928; Koll.-Zeitschr. 49, 97, 1929.

2) In den von mir untersuchten Emulsionen trat zwar die Abhängigkeit der DK von Kügelchengröße auf, da sie nicht „unendlich klein“ im Verhältnis zu dem Kondensatorplattenabstand war, dennoch aber wurde bei konstanter Kügelchengröße die lineare Abhängigkeit zwischen ε und δ festgestellt.

sein; Ψ muß also stets positiv oder negativ sein. Aus jeder Ungleichheit (13) gelangen wir in beiden Fällen zu Ungleichheiten:

$$\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) > 0 \quad (16)$$

und

$$\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) > \delta \varepsilon_2;$$

von hier:

$$\lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} \Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = +\infty.$$

Aus dem Postulat IIIa geht hervor, daß

$$\lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = \frac{1}{a}, \quad (17)$$

wo $a > 0$ auf Grund des Postulates I und eine Konstante (unabhängig von ε_2) auf Grund des Postulates II ist.

Möge $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ sein, dann wird $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ sein. Davon:

$$\frac{1}{\delta} \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1 \right) < \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} < 0.$$

Aber die Funktion $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)}$ muß eine wachsende Funktion von ε_1 sein (Postulat I). Es ist ersichtlich, das Postulat II anwendend, daß sie eine abnehmende Funktion von ε_2 ist. Deswegen:

$$-\frac{1}{\delta^*} \leq \lim_{\varepsilon_2 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} < 0,$$

wo δ^* hier eine beliebige Volumenkonzentration bezeichnet, bei welcher die Gleichung (14) noch gültig ist (das Zeichen $=$ ist hier natürlich unwesentlich). Also:

$$\lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = -\frac{1}{b}, \quad (18)$$

wo $b > \delta^*$ sein muß, und weder den Wert 0 noch ∞ annehmen kann¹⁾.

Kurz zusammenfassend: die Formel für die DK der idealen Mischung (auch für die DK der quasi-idealischen Mischung s. die Vorbehalten in Anm. 1, S. 579, r. Sp.) nimmt für $\delta \ll 1$ folgende Gestalt an:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \delta \right],$$

wo $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ eine Funktion von ε_1 und ε_2 bezeichnet, die für alle Werte von $\varepsilon_1 \geq 1$ und $\varepsilon_2 \geq 1$ durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet ist:

1. immer ist $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) > 0$,

2. $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)}$ ist eine wachsende Funktion von ε_1 und eine abnehmende Funktion von ε_2 ,

1) b ist auch von ε_1 unabhängig, weil man $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)}$ auf Grund des II. Postulates wie eine Funktion der einzigen Veränderlichen ε_1 betrachten kann (s. u.).

3. $\lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = \frac{1}{a}$, wo $a > 0$ eine Konstante ist (oder $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ wächst zugleich mit der ersten Potenz von ε_1 zu $+\infty$ an),

4. $\lim_{\varepsilon_2 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = -\frac{1}{b}$, wo $b > \delta^*$ eine Konstante ist (oder $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ wächst zugleich mit der ersten Potenz von ε_2 zu $+\infty$ an),

5. $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ wird n -fach, wenn man ε_1 und ε_2 ver- n -facht:

$$\Psi(n\varepsilon_1, n\varepsilon_2) = n\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2). \quad (19)$$

Alle diese Bedingungen erfüllt z. B. die Funktion $a\varepsilon_1 + b\varepsilon_2$ so, daß unsere Formel in

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{a\varepsilon_1 + b\varepsilon_2} \delta \right] \quad (15')$$

übergeht. Diese Gestalt ist nicht die einzige, aber sie ist hinreichend dafür, um für $\delta \ll 1$ und alle Werte von ε_1 und ε_2 die durch die Postulate I, II und III und durch das Experiment geforderten Bedingungen zu erfüllen. Es ist möglich, daß die Funktion Ψ eine mehr komplizierte Gestalt als $a\varepsilon_1 + b\varepsilon_2$ hat, aber es ist auch möglich, daß diese Funktion mit entsprechend gewählten Koeffizienten ausreichend sein wird, um von dem Experiment Rechenschaft abzulegen. Die Ermittlung der Koeffizienten a und b (oder überhaupt der Gestalt von Ψ) würde einerseits eine Aufgabe der exakten mathematischen Theorie sein¹⁾ — was große Schwierigkeiten darstellt —

1) Für unhomogene Mischungen in kubischer Anordnung der Kügelchen, hat J. W. Rayleigh (Phil. Mag. 34, 481, 1892), auf die Potentialtheorie sich stützend, folgende Formel aufgestellt:

$$\varepsilon = 1 + \frac{3\delta(\varepsilon_1 - 1)}{10\varepsilon_1 + 2 - \delta(\varepsilon_1 - 1) - 1,65 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 1/3} \delta^3 (\varepsilon_1 - 1)}$$

(die DK des umgebenden Mediums = 1). Eine ziemlich gute Übereinstimmung mit der Erfahrung hat W. John (Ann. der Phys. 55, 299, 1918) gefunden. Um die Rayleighsche Formel für die DK ε_2 auszudrücken, muß man, statt ε und ε_1 , $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_2}$ und $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ setzen. Dann wird:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{3(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\delta}{10\varepsilon_1 + 2 - \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - 1,65 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 1/3\varepsilon_2} \delta^3 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right]$$

Wenn wir uns auf die Mischungen von sehr kleiner Konzentration ($\delta \ll 1$) beschränken wollen, dann können wir in dem Nenner dieser Formel die letzten Ausdrücke (außer $\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2$) vernachlässigen. Dann ergibt sich:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\frac{1}{3}\varepsilon_1 + \frac{2}{3}\varepsilon_2} \delta \right].$$

Diese Formel hat nicht nur die Gestalt der Formel (15), sondern auch die der Formel (15') mit Koeffizienten: $a = \frac{1}{3}$ und $b = \frac{2}{3}$.

andererseits wäre dies eine Aufgabe der experimentellen Untersuchungen über die idealen Mischungen, also in erster Linie über die ohne sekundären Erscheinungen.

Von dem II. Postulat in Form der Gleichung (19) Gebrauch machend, können wir die Formel (15) in anderer Form ausdrücken. Setzen wir

$$\kappa = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_2} \quad \text{und} \quad \kappa_1 = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2},$$

d. h. wir wollen ε_2 als Einheit der DK betrachten. Dann ergibt sich:

$$\kappa = 1 + \frac{\kappa_1 - 1}{\Psi(\kappa_1)} \delta, \quad (15a)$$

weil $\frac{1}{\varepsilon_2} \Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = \Psi\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}, 1\right)$. Hier ist die Funktion $\Psi(\kappa_1)$ durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

1. immer ist $\Psi(\kappa_1) > 0$,
2. $\frac{\kappa_1 - 1}{\Psi(\kappa_1)}$ ständig eine wachsende Funktion ist,
3. $\lim_{\kappa_1 \rightarrow +\infty} \frac{\kappa_1 - 1}{\Psi(\kappa_1)} = \frac{1}{a}$, wo $a > 0$ ist,
4. $\Psi(0) = b$, wo $b > 0^*$ ist.

Die analoge Formel zu (15') wird lauten:

$$\kappa = 1 + \frac{\kappa_1 - 1}{a\kappa_1 + b} \delta. \quad (15a')$$

Es soll nun aus der Formel (15) ein wichtiger Schluß gezogen werden. Für $\varepsilon_1 = +\infty$ geht sie in:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left(1 + \frac{1}{a} \delta\right) \quad (20)$$

über. Wenn man $\varepsilon - \varepsilon_2 = \Delta \varepsilon$ setzt, erhält man:

$$\Delta \varepsilon = \frac{\varepsilon_2}{a} \delta. \quad (21)$$

Die experimentellen Untersuchungen über die DK von Hg /Vaselinemulsionen, welche ich durchgeführt habe (loc. cit.), erlauben den Wert von a zu bestimmen. Denn diese Emulsionen erfüllen folgende Bedingungen:

1. Die dispergierende Phase wird von der Vaseline gebildet, die beinahe ein fester Stoff ist, in welchem die sekundären Erscheinungen fast unmöglich sind, was auch experimentell bestätigt wurde;

2. Die Werte von δ waren sehr klein im Vergleich mit 1;

3. Die Hg -Kügelchen waren sehr klein: ihre Durchmesser waren durchschnittlich etwa 1000 mal kleiner, als die Entfernung der Kondensatorplatten.

Es sind die für eine sehr feinkörnige Emulsion

erhaltene Daten:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= 2,25, \\ \delta &= 0,00976, \\ \Delta \varepsilon &= 0,087. \end{aligned}$$

Von hier $\frac{1}{a} = 3,96$, oder rund

$$\frac{1}{a} = 4.$$

Die Formel (21) dagegen wird lauten:

$$\Delta \varepsilon = 4 \varepsilon_2 \delta. \quad (22)$$

Diese Formel kann man auch für solche Emulsionen, Kolloidlösungen u. dgl. anwenden, in welchen die sekundären Erscheinungen auftreten und welche sich durch große Werte von ε_2 , oder durch den ausgeprägten Dipolcharakter auszeichnen. Man erhält so den „reinen Mischungseffekt“, den wir durch $\Delta \varepsilon_m$ bezeichnen. Auf experimentellem Wege wird indessen für diese Mischung ein anderer Wert von $\varepsilon - \varepsilon_2$ gefunden, den wir mit $\Delta \varepsilon_e$ bezeichnen. Dann erlaubt die Gleichung:

$$\Delta \varepsilon_m - \Delta \varepsilon_e = \Delta \varepsilon, \quad (23)$$

diese Veränderung $\Delta \varepsilon_e$ der DK der Mischung zu berechnen, welche von sekundären Erscheinungen herrührt. Meistens ist das eine Verminderung der DK , die eine Folge des richtenden Einflusses der elektrischen Ladung auf die umgebenden Flüssigkeitsdipole ist (der „Dipoleffekt“). In Ölemulsionen ist er, wie ich früher gefunden habe (loc. cit.) der Größenordnung nach 10^{-3} . Neuerdings durchgeführte Untersuchungen über die DK von Gold- und Quecksilbersole¹⁾ erwiesen, daß die DK dieser Sole nicht so viel von der des reinen Wassers kleiner ist, wie das Keller²⁾ angibt: dieser Unterschied ist nicht größer als kaum 0,1. Der Dipoleffekt ist hier nun der Größenordnung nach 10^{-1} .

§ 4.

Um einen Zusammenhang zwischen meiner und der Lichteneckerschen Formel zu erhalten, logarithmieren wir die Formel (15):

$$\ln \varepsilon = \ln \varepsilon_2 + \ln \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \delta \right],$$

oder in Annäherung, wenn $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \delta \ll 1$ ist (d. h. ε_1 und ε_2 nicht sehr untereinander verschieden und $\delta \ll 1$ sind):

$$\ln \varepsilon = \ln \varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \delta. \quad (24)$$

1) A. Plekara, C. R. des Séances de la Soc. Polon. de Phys. 4, 267, 1929.

2) R. Keller, Koll.-Zeitschr. 29, 193, 1921.

Stellen wir nun die Forderung, daß diese Formel die Gestalt der die Additivitätsbedingung ausdrückenden Gleichung

$$f(\varepsilon) = f(\varepsilon_2) + [f(\varepsilon_1) - f(\varepsilon_2)] \delta \quad (6a)$$

annehmen soll. Es sollen ε_1 und ε_2 konstant sein. Aus Gleichung (24) geht hervor:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \delta} = \varepsilon \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)},$$

dagegen aus der Gleichung (6a) erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{df(\varepsilon)}{d\delta} &= \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \delta} \\ &= \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \varepsilon \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = f(\varepsilon_1) - f(\varepsilon_2). \end{aligned}$$

So ergibt sich:

$$\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{f(\varepsilon_1) - f(\varepsilon_2)}{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)}} = \frac{\text{Const}}{\varepsilon}$$

und nach Integration:

$$f(\varepsilon) = a \ln \varepsilon + \beta,$$

wo a und β Konstante sind. Dieselbe Gestalt müssen die Funktionen $f(\varepsilon_1)$ und $f(\varepsilon_2)$ besitzen. Folglich sind wir zu der logarithmischen Mischungsgleichung

$$\ln \varepsilon = \ln \varepsilon_2 + (\ln \varepsilon_1 - \ln \varepsilon_2) \delta$$

gelangt. Nun sehen wir, daß die Formel (24), wenn sie die Additivitätsbedingung erfüllen soll, in die Lichtenheckersche Formel übergehen muß. Diese Formel kann im allgemeinen für unhomogene Mischungen nicht gültig sein, da sie das Postulat IIIa) nicht erfüllt; für die homogenen Mischungen dagegen gibt sie ziemlich gute Resultate¹⁾.

Dasselbe Verfahren, unmittelbar bei der Formel (15) angewandt, führt zu der Silbersteinschen Formel, die das Postulat IIIa) nicht erfüllt und von der Erfahrung (sowohl für homogene wie auch für unhomogene Mischungen) vollständig abweicht²⁾.

Die auf unsere Postulate gestützten Überlegungen und Ergebnisse sind nicht nur für die DK sondern auch für die Leitfähigkeit, Widerstand usw. der unhomogenen Mischungen als gültig anzusehen.

Ergebnisse.

1. Es wurden zwei Postulate (I und III) aufgestellt, die zugleich mit dem Wienerschen

Proportionalitätspostulat (II) durch die für die DK der idealen Mischungen geltende Formel erfüllt sein müssen.

2. Auf Grund der Postulate I und III hat der Verfasser bewiesen, daß die Formel für die DK einer idealen Mischung nicht die Additivitätsbedingung erfüllen kann (d. h. sie kann nicht die Form der Gleichung (6) haben).

3. Auf Grund obiger drei Postulate und einer von dem Verfasser auf experimentellem Wege festgestellten Tatsache (nämlich, daß die Abhängigkeit ε von δ linear ist), wurde für die DK der idealen Mischungen folgende Formel aufgestellt:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \delta \right].$$

Hier ist die Funktion Ψ durch die auf S. 582 angebrachten Eigenschaften gekennzeichnet. Auf Grund dieser ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Funktion die einfache Gestalt $a\varepsilon_1 + b\varepsilon_2$ besitzt. Diese Formel ist nur für $\delta \ll 1$, aber für alle Werte von ε_1 und ε_2 gültig.

4. Wenn wir die Forderung stellen, daß diese Formel die Additivitätsbedingung erfüllen soll (wodurch sie für die idealen Mischungen ungültig wird), dann geht sie in die Lichtenheckersche oder Silbersteinsche Formel über.

5. Für die idealen Mischungen, deren geschlossene Phase unendliche DK besitzt, geht die obige Formel in

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_2}{a} \delta$$

über.

6. Wie aus den früheren experimentellen Untersuchungen der Verfassers hervorgeht, ist $\frac{1}{a} =$ etwa 4. Die Formel

$$\Delta \varepsilon = 4 \varepsilon_2 \delta$$

in Verbindung mit Gleichung (23) gibt eine Methode, den Einfluß der sekundären Erscheinungen in den unhomogenen Mischungen, insbesondere den in Kolloidlösungen und Emulsionen auftretenden Dipoleffekt zu untersuchen.

Rydzyna, woj. Poznańskie.

(Eingegangen 18. März 1930.)

1) K. Lichtenhecker, l. c.

2) M. Grützmacher, Zeitschr. f. Phys. 28, 342. 1924.

Über die Schwankungen der Ionisation der Bodengase in Sibirien im Laufe des Jahres.

Von Marie Orlowa, G. Hodalewitsch und N. Ljamin.

Die Anwesenheit radioaktiver Emanationen in der Luft, die aus der Erde gezogen wurde, ist von Elster und Geitel wie von anderen Forschern bestimmt bewiesen. Mit der Tiefe eines Schachtes wächst oft die Beimischung radioaktiver Gase und infolgedessen steigt auch die Ionisation der Luft, die durch die obere Erdschicht diffundiert. Die Untersuchung der Ionisation der Bodengase, die Schwankungen dieser Ionisation und deren Ursachen haben längst die Aufmerksamkeit der Gelehrten angezogen. Ähnliche Arbeiten wurden außer von Elster und Geitel auch von Rutherford, Joli, Smith u. a. ausgeführt.

Die erhöhte Ionisation der Bodengase in Sibirien wurde zuerst von Prof. P. Orlow konstatiert in den Umgebungen des Sees Schira im Bergwerk „Julia“ im Jahre 1907 und in Tomsk 1909—1913.

Zur Untersuchung der Ionisation der Bodengase wurde im Hofe der Universität in Tomsk im Jahre 1909 eine Grube angebracht, in die ein hölzerner Kasten plaziert wurde, versehen mit einem eisernen Rohre, das auf die Oberfläche der Erde reichte und mit einem Schraubendeckel geschlossen war. Der Kasten war 3 m tief eingegraben. Die daraus gepumpte Luft wurde durch eine Reihe von Trockenapparaten und eine Gasuhr zur Berechnung des Betrages

der ausgepumpten Luft in ein Elektroskop von Elster und Geitel eingeführt, vermittelst dessen die Ionisation der Bodenluft nach der Abfallgeschwindigkeit der Blättchen berechnet wurde. Folgende Tabelle (Tab. I) gibt die Resultate dieser Experimente, wobei die erste Zahlenreihe sich auf atmosphärische Luft bezieht; der Potentialverlust auf die Stunde umgerechnet, war als normale Elektrizitätszerstreuung des Elektroskops angenommen.

Diese Experimente zeigen, daß die Luft in der Tiefe von 3 m eine bedeutend erhöhte Ionisation besitzt infolge von Beimischung radioaktiver Emanationen, da beim Durchgang durch die Reihe von Trockenapparaten und durch Wasser keine Rekombination der Ionen erfolgte.

Hier wurde hauptsächlich die Radiumemana- tion in Betracht gezogen, da die induzierte Aktivität, die, wie sich zeigte, 259,8 Volt pro Stunde (Exp. 4) erreichte, nach 20 Stunden verschwunden war (Exp. 7).

Diese Beobachtungen wurden im Januar an- gestellt. Wenn man voraussetzt, daß die Ioni- sation der Bodenluft durch die Ansammlung von Radium- und Thoriumemanationen ver- anlaßt wird, so muß dieselbe in Sibirien im Winter, wo die oberen gefrorenen Erdschichten für Gase undurchgänglich werden, höher sein als im Sommer. Diese Voraussetzung wird auch durch die höhere Radioaktivität des Wassers der Flüsse im Winter bestätigt, z. B. das Wasser von Uschaika bei Tomsk erreicht im Winter 55,7—60,1 Volt auf 1 Stunde und im Sommer nur 18,0—23,0 Volt auf 1 Stunde und 1 Liter.

Tabelle I.

Reihen- folge d. Experi- mente	Datum	Tages- zeit	Zeit in Mi- nuten nach Einstellung d. Pumpens	Potential- verlust im Apparat auf 1 Std. in Volt	Potential- verlust auf 1 Std. mit Ab- zug d. Nor- malverlustes	Zahl der Schwin- gungen der Pumpe	Bemerkungen
1	4. I. 13	13 ^h 32'	0'	9,8	—	100	Die Luft war von außen genommen
2	4. I. 13	14 ^h 09'	0'	449,0	439,2	100	Die Luft aus dem Rohre von der Tiefe von 3 m
2	4. I. 13	14 ^h 09'	9'	638,0	628,2	—	} Kein weiteres Aus- pumpen unternommen
2	4. I. 13	14 ^h 09'	19'	672,0	662,2	—	
3	4. I. 13	14 ^h 43'	6'	784,0	774,2	noch 100	Weitere 100 Schwingungen ohne den Apparat zu öffnen
3	4. I. 13	14 ^h 43'	12'	816,3	806,5	—	Einpumpen atmosphärisch. Luft
4	4. I. 13	15 ^h 08'	0'	269,6	259,8	100	
5	4. I. 13	15 ^h 25'	0'	154,8	145,0	noch 100	
6	4. I. 13	15 ^h 40'	0'	157,2	147,4	noch 150	
7	5. I. 13	12 ^h 18'	20 ^h 38'	13,5	3,7		

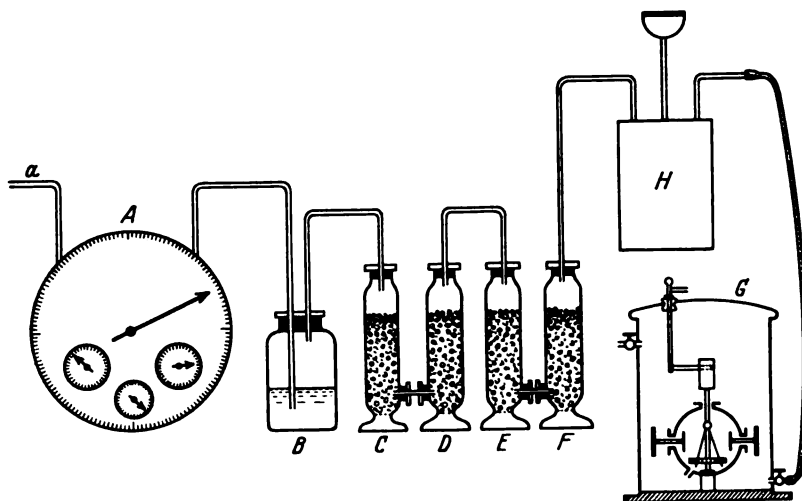


Fig. 1.

Außerdem ist der Luftdruck im Winter meistens höher als im Sommer, was auch dazu beitragen muß, daß die Diffusion der Gase aus der Erde in die Atmosphäre geringer wird.

Die Experimente von Prof. Orlow wurden von uns wiederholt und fortgeführt, wobei es uns gelang, im Laufe eines Jahres die Schwankungen der Ionisation der Bodengase zu verfolgen.

Auf demselben Platze wurde eine neue Anordnung angebracht. Ein neuer Kasten von der Kapazität von 1 m^3 wurde 3 m tief eingegraben. Ein eisernes Rohr zum Auspumpen der Gase führte auf die Oberfläche und war gewöhnlich mit einem Schraubendeckel geschlossen. Das Rohr trat unter dem Fenster des Laboratoriums hervor, womit die Möglichkeit gegeben war, mit Hilfe eines Gummischlauchs die Gase in die

Apparate des Laboratoriums zu leiten und die Arbeiten bei jedem Wetter anzustellen. Fig. 1 stellt das Schema der Apparatur dar.

Beim Auspumpen wurde der Schraubendeckel vom oben erwähnten eisernen Rohr entfernt und dasselbe durch einen großen Gummipfropfen mit einem abführenden Glasröhrchen verstopft, welches letzteres mittels einer Reihe Gummischläuche und Glasröhrchen mit dem Röhrchen *a* verbunden war, und durch eine Öffnung im Fensterrahmen des Laboratoriums die Gase zu einer Gasuhr nach Krosley brachte zur Bestimmung der ausgepumpten Luftquantität. Durch die Ausgangsröhre der Gasuhr wurde dann das Gas zum Trocknen durch das Glasgefäß *B* mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und darauf durch eine Reihe von Zylindern: *C*— mit von konzentrierter Schwefelsäure an-



Fig. 2.

Tabelle II.

Reihen- folge der Experi- mente	Datum	Tages- zeit	Quantum ausge- pumpten Gases	Normale Zerstreu- ung des Elektro- skops	Zerstreu- ung auf 1 Stunde mit Ab- zug der normalen	φ nach C	Druck nach dem Aneroid	
1	25. II. 27	13 ^h 14'	7,06	9,0	26,7	—	—	Nach 100 Schwingungen in 5 Minuten
2	25. II. 27	14 ^h 12'	14,96	—	74,7	—	—	
3	5. III. 27	10 ^h 13'	3,00	20,4	102,2	— 35 ⁰	780,5	Nach 200 Schwingungen
4	13. III. 27	19 ^h 25'	4,27	8,5	161,0	— 12 ⁰	773,0	
5	13. III. 27	20 ^h 05'	20,00	—	175,2	— 12 ⁰	773,0	
6	20. III. 27	11 ^h 15'	20	18,0	105,6	— 13 ⁰	765,8	
7	27. III. 27	11 ^h 15'	20	10,8	104,4	— 10 ⁰	765,5	
8	3. IV. 27	11 ^h 45'	20	12,0	91,6	— 11 ⁰	767,5	
9	10. IV. 27	10 ^h 30'	20	12,6	126,0	— 5 ⁰	774,0	
10	17. IV. 27	12 ^h 07'	20	10,4	150,8	+ 6 ⁰	778,0	Schnee noch in Menge; das Tauen nur im Anfang
11	30. IV. 27	12 ^h 00'	20	12,8	2,0	+ 18 ⁰	771,2	Schnee fast überall ver- schwunden, nur über dem Kasten ein kleiner Streifen.
12	3. V. 27	19 ^h 30'	20	10,6	0,9	+ 17 ⁰	776,0	Auspumpen sehr schwierig Schnee über dem Kasten auf- getaut, bleibt nur im Schat- ten längs der Hausmauer
13	16. V. 27	—	20	13,4	4,3	+ 22 ⁰	775,0	Das Pumpen wird vielleicht
14	10. VI. 27	—	20	17,4	7,2	+ 20 ⁰	753,5	
15	21. VI. 27	12 ^h 00'	20	34,4	10,7	+ 20 ⁰	765,5	
16	18. VIII. 27	12 ^h 03'	20	12,8	4,8	+ 18 ⁰	—	
17	27. IX. 27	13 ^h 58'	20	25,1	11,5	+ 20,5 ⁰	762,0	
18	5. X. 27	15 ^h 12'	20	42,4	2,0	+ 9,5 ⁰	771,5	
19	13. X. 27	15 ^h 45'	20	38,2	6,4	+ 8,0 ⁰	769,0	
20	2. XI. 27	15 ^h 50'	20	30,2	27,0	— 3 ⁰	767,0	
21	24. XI. 27	15 ^h 38'	20	32,8	81,8	— 12 ⁰	767,0	
22	2. XII. 27	12 ^h 19'	20	73,2	193,8	— 10,5 ⁰	772,1	
23	8. XII. 27	12 ^h 06'	20	50,2	129,2	— 9,0 ⁰	763,0	
24	15. XII. 27	11 ^h 14'	20	37,2	388,8	— 18 ⁰	780,0	
25	23. XII. 27	13 ^h 53'	20	42,4	228,8	— 14 ⁰	765,0	
26	10. I. 28	13 ^h 16'	20	66,5	277,9	— 17,5 ⁰	776,0	
27	23. I. 28	12 ^h 53'	20	23,0	104,7	— 25 ⁰	772,0	
28	8. II. 28	12 ^h 35'	20	20,9	65,4	— 16,5 ⁰	760,0	

gefeuchteten Glasperlen; D — mit Natronkalk; E — mit Ätzkali und F — mit Chlorkalzium. Durch die Pumpe H wurde das Gas unter die Glocke des Apparates von Elster und Geitel (G) mit 2 Hähnen eingeführt, welcher vermittlest Klemmen an einem angeschliffenen Untersatz befestigt war.

Vor dem Auspumpen wurde jedesmal der Normalverlust des Apparates bestimmt. Dazu diente ein Elektroskop Nr. 1988 von Günther und Tegetmeyer. Das Divergieren der Blättchen wurde nach 20—30 Minuten abgelesen und auf eine Stunde berechnet. Jedesmal wurden 20 Liter ausgepumpt.

Die Beobachtungen wurden von Fr. Marie Orlowa mit Beistand des Stud. N. Ljamin im März 1927 begonnen und von G. Hodalewitsch beendet. Zu gleicher Zeit wurde die Temperatur der Luft und der Druck notiert. Tab. II bringt die Resultate unserer Beobachtungen.

Auf Grund dieser Tabelle sind die Kurven

der Fig. 2 aufgebaut, wo auf der Abszissenachse die Daten der Versuche angebracht sind, auf der Koordinatenachse — die Abfallsgeschwindigkeit des Elektroskops in Volt, berechnet auf 1 Stunde und als Maß der Ionisation der Bodenuft dienend (Kurve I); weiter die Temperatur (Kurve II) und der Druck (Kurve III), so daß man die Schwankungen der Ionisationshöhe in Zusammenhang mit den Veränderungen der Temperatur und des Druckes mit der Zeit zu sehen bekommt.

Diese Beobachtungen bestätigen die Voraussetzung, daß die Ionisation der Bodengase im Winter höher sei. Wir sehen das Steigen der Kurve mit dem Höhepunkt Mitte Dezember, und zwei Minima: das erste im Frühjahr, wo das Auftauen der Schneedecke fast zu Ende war. Dabei geschah das Auspumpen des Bodengases mit großer Mühe, was sich vielleicht dadurch erklären läßt, daß der Boden zu dieser Zeit tief mit Wasser durchtränkt ist, die Kapillar-

zwischenräume des Bodens somit verstopft sind und die Gase durchs Wasser nicht in den Kasten diffundieren, aus dem sie gepumpt werden. Vielleicht auch, daß die Emanation, die sich vorher angesammelt hatte, durch die Untergrundsgewässer aufgelöst und in deren Bewegung entführt wurde; die Eisdecke, welche die Emanation bisher zurückhielt, war verschwunden, die obere Erdschicht ausgetrocknet und somit konnte die Emanation auch auf die Oberfläche diffundieren.

Das zweite Ionisationsminimum wurde im Oktober notiert, wenn der Boden infolge herbstlicher Regengüsse abermals mit Wasser durchtränkt ist. Besonders aber wird die Aufmerksamkeit angezogen durch den scharfen Abfall der Ionisation im Sommer und deren Steigen mit den ersten Frosttagen. Auf unserer Kurve sind diese Schwankungen viel schärfer ausgeprägt als auf derjenigen von Smith, was auch leicht erklärlich ist, wenn man den Unterschied der Wintertemperaturen Sibiriens und Englands bedenkt.

Die Kurve des Druckes, die überhaupt weniger zu Schwankungen geneigt ist, geht meistens der Ionisationskurve parallel; das Maximum beider fällt auf 15. Dezember, jedoch ist es nicht immer der Fall: so haben wir am 8. Februar das Gegenteil.

Zum Schluß noch einiges über die Ursachen der erhöhten Ionisation der Bodengase in Tomsk und deren Umgegend in Zusammenhang mit den Ortsbedingungen.

In der Umgegend von Tomsk sind die Gewässer von merklicher Radioaktivität, wie aus der kleinen Tabelle III zu sehen ist.

Merkbar höhere Aktivität besitzen kalkhaltige Quellen, die, wie es scheint, die Linien der Diabase begleiten, welche an einigen Stellen die Schiefer durchbrechen. Von allen bisher untersuchten Quellen besitzt die kalkhaltige Quelle im Dorfe Sawarsino, ungefähr 8 Kilometer von Tomsk, die meiste Aktivität: bis 33 Mache-Einh. Diese Quelle ist in der Umgegend bekannt und von den Einwohnern gegen ver-

Tabelle III.

Nr. der Versuche	Bezeichnung der Quellen	Radioaktivität in Mache-Einheiten
1	Quell „Tschachy“ beim Dorfe Petuchowo	4,68
2	Quelle unweit der Mühle beim Dorfe Woronowo	4,13
3	Quelle unweit des Kalkofens bei Sawarsino	6,74
4	Quelle bei der „Unteren Pforte“ in Sawarsino ergießt sich in die südliche Uschaika	2,89
5	Quelle am rechten Ufer der nördlichen Uschaika	3,23
6	Quelle „Dalnij Klutsch“ in Tomsk	1,51
7	Sammelbrunnen bei der Universität in Tomsk	1,17
8	Quelle auf der Wiese von H. Kulikow in Sawarsino	9,07

Tabelle IV.

Datum	Untersuchungsobjekte	Radioaktivität auf 100 g und 1 Stunde in Volt	Apparat	Namen der Forscher
15. VII. 14	Kalktuff aus der Quelle bei Sawarsino	5,3	Engler und Sieveking	Prof. P. P. Orlow
14. VII. 14	Ocker aus dem Ufer der Uschaika	7,6	Engler und Sieveking	Fr. M. P. Orlowa
13. VII. 14	Schlamm aus der radioaktiven Quelle bei Sawarsino	25,2	Engler und Sieveking	Prof. P. P. Orlow
11. VIII. 14	Stücke von Eisenkonglomerat vom Ufer der Uschaika	40,2	Engler und Sieveking	Prof. P. P. Orlow
12. VIII. 14	Eisenhaltiger Zement aus dem Konglomerat	nicht aktiv		Prof. P. P. Orlow
15. VIII. 14	Eisenocker, ausgeschieden von einer Quelle	23,3	Engler und Sieveking	Prof. P. P. Orlow
12. II. 27	Eisenton vom Ufer der Uschaika nahe austretender Gasströme	5,0	Elster und Geitel	Studentin Tschernuschkina
10. II. 27	Tonerde von derselben Stelle	5,6	Elster und Geitel	Studentin Tschernuschkina
21. II. 27	Die oberste Erdschicht daselbst	nicht aktiv	Elster und Geitel	Studentin Tschernuschkina und Studentin Jermolowa

Tabelle V.

Bestimmung der Radioaktivität von Tonproben und andern Objekten aus den Schurfen im Hofe der Universität in Tomsk.

Nr. der Schurfe	Tiefe der Schicht von d. Oberfläche in Metern	Dicke der Schicht in Metern	Untersuchungsobjekte	Nr. in der Sammlung	Radioaktivität in Volt auf 100 g
2	0,00		Oberste Erdschicht mit Pflanzen	131	23,8
		0,53			
	0,53		Toniger Sand mit vermoderten Pflanzen vermischt	142	5,1
		1,59			
	2,13		Toniger Sand	190	1,1
		0,84			
	2,97		Fester hellgelber Ton	133	5,5
		0,42			
	3,73				
5	2,97				
		1,26	Hellgelber Ton	130	4,9
8	2,13				
		2,13	Dunkelgrauer Ton	161	5,2
10	5,32		Dunkelgraue sandige Erde mit Schichten weißen Tons		
		2,13		76	0,3
11	0,25				
		0,58	Feiner toniger Sand	102	3,3
	0,84				
		1,26	Sand	260	nicht aktiv
	2,13				
		0,21	Roter feiner Sand	44	nicht aktiv
	2,34				
		0,31	Roter grober Sand	164	2,9
	2,66				
		0,63	Grauer Sand		
	3,14				
		0,42	Hellgelber Ton, darunter weißer	160	17,0

schiedene Krankheiten benutzt. Von etwas erhöhter Aktivität sind auch die von dieser Quelle präzipitierten Tuffsteine, wie auch einige dortige Mineralien, die von den verschiedenen Forschern untersucht worden sind. Dasselbe kann man auch von einigen Proben Erde sagen, die bei Bohrungen im Hofe der Universität entnommen wurden. Letztere Untersuchungen von lufttrockenen Proben wurden von Fr. Marie Orlowa 1928 ausgeführt und die Ergebnisse in Tabelle IV berichtet.

Alle von uns angeführten Beobachtungen, die eine merkliche Aktivität der Gewässer, Bodensätze und einiger Gesteine bestätigen, geben somit auch die Erklärung der Ionisation der Erdgase. Freilich ist die eigentliche Ursache dieser Aktivität bisher doch nicht festgestellt, da keine radioaktiven Erze oder Mineralien gefunden sind¹⁾.

Die von uns mehr oder weniger systematisch

ausgeführten Bestimmungen der Ionisation der Erdgase in Tomsk zeigten deren scharfes Schwanken zwischen Winter- und Sommerzeit mit beständigem Steigen im Winter. Die gewissermaßen kleine Zahl der Beobachtungen erlaubt noch nicht absolute Schlüsse zu ziehen und gewiß ist ein einziges Jahr Untersuchungen und an einem einzigen Orte ungenügend, um im allgemeinen auf den Gang der Ionisationsschwankungen in ganz Sibirien zu schließen. Es wäre daher wünschenswert, solche Beobachtungen in Tomsk fortzuführen und an anderen Orten Sibiriens zu unternehmen, um die von uns erhobene Frage zu erleuchten, was von theoretischem, wie auch von praktischem Interesse sein dürfte.

(Eingegangen 15. März 1930.)

1) Nur Prof. P. Drawert fand nach einer persönlichen Mitteilung in den Diabasen nahe Tomsk das Mineral Sordawalit, das in seiner Wirkung auf eine Photoplatte sich als radioaktiv erwies.

Thomsoneffekt in Metallkristallen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Heinz Verleger.

L. A. Ware¹⁾ berichtete vor der American Physical Society, über den Thomsoneffekt in Zinkkristallen. Der Verfasser gibt die erhaltenen Werte bei 49,5° C und 125° C an und macht die Feststellung, daß bei wachsender Temperatur der Thomson-Koeffizient bei weitem steiler ansteigt, wie es Messungen an polykristallinen Metallproben desselben Metalls gezeigt haben.

Im folgenden soll eine kurze Mitteilung über

die seit etwa einem Jahr im hiesigen Institut erhaltenen Resultate gegeben werden.

Der Thomsoneffekt wurde bisher an Zinkeinkristallstäben mit den Orientierungen $\varphi = 88^\circ$; $\varphi = 72^\circ$; $\varphi = 55^\circ$ gemessen, wobei φ den Winkel zwischen der Stabachse und der Hauptkristallachse darstellt.

Benutzt wurde die Lechersche Versuchsanordnung²⁾, wie sie von Cermak³⁾ abgeändert und beschrieben worden ist.

Dabei ergeben sich für die einzelnen Temperaturen folgende Mittelwerte des Thomsoneffektes.

$\varphi = 88^\circ$		$\varphi = 72^\circ$		$\varphi = 55^\circ$	
Temperatur in °C	Thomsoneffekt in Gr. kal. 10^{-7}	Temperatur in °C	Thomsoneffekt in Gr. kal. 10^{-7}	Temperatur in °C	Thomsoneffekt in Gr. kal. 10^{-7}
94	5,35	75	4,76	88	4,63
157	5,55	169	5,33	158	4,96
259	6,22	255	5,70	252	5,22
343	6,32	362	6,11	346	5,52

Daraus würden sich für $\sigma \perp$ und $\sigma \parallel$, unter Voraussetzung der Gültigkeit der Voigtschen Vektorformel⁴⁾

$$\sigma \varphi = \sigma \parallel \cos^2 \varphi + \sigma \perp \sin^2 \varphi$$

folgende Werte ergeben:

Temperatur in °C	$\sigma \perp$	$\sigma \parallel$
100	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$3,05 \cdot 10^{-7}$
200	6,05	3,43
300	6,45	3,72
400	6,80	3,95

Herr Ware findet bei 49,5° C einen Wert für $\sigma \perp = 9,8 \cdot 10^{-7}$ und für $\sigma \parallel = 3,8 \cdot 10^{-7}$. Bei 125° C, $\sigma \perp = 20,9 \cdot 10^{-7}$ und $\sigma \parallel = 10,8 \cdot 10^{-7}$. Der absolute Betrag dieser Werte weicht der Größenordnung nach nicht allzusehr von den meinen ab, auffallend ist nur der steile Anstieg von σ mit T bei Ware, der sich bei meinen Messungen nicht findet und auch seinerzeit von Cermak am Polykristall nicht gefunden worden ist.

Da es bei der angeführten Versuchsanordnung zur Bestimmung des absoluten Betrages des Thomsoneffektes erforderlich ist, den Jouleeffekt in Grammkalorien zu kennen, war es notwendig, den Widerstand der verschiedenen orientierten Kristallstäbe zu messen. Doch darüber soll nach Beendigung dieser Arbeit ausführlich berichtet werden.

Der Thomsoneffekt wird noch an Kristallstäben mit größerem Winkel bestimmt werden,

außerdem ist beabsichtigt, die Messungen auf andere Metalle auszudehnen. Erwähnen möchte ich, daß von Herrn Stütz im hiesigen Institut auch die Messung der Thermokräfte und des Peltiereffektes an Zinkeinkristallen seit einiger Zeit in Angriff genommen worden ist.

Physikalisches Institut der Universität Gießen.

(Eingegangen 16. Mai 1930.)

Über die Änderung der elektromotorischen Kraft des Zinks unter der Einwirkung des Lichtes.

Von A. Schükarew und L. Wereschthagin.

Neuerdings haben wir beobachtet, daß metallisches Zink seine elektromotorische Kraft in KCl-Lösung gegen die Normalkalomelektrode nach vorheriger Belichtung im trockenen Zustande ändert. Das Zink war in der Dunkelkammer in Stäbchen gegossen, die während der Belichtung im Strahlengang rotierten. Folgende Tabelle gibt die Abhängigkeit des Effektes von der Wellenlänge.

λ	vor Belichtung	nach Belichtung	ΔV
700 m μ	1,106 Volt	1,114 Volt	8 mV
590 "	1,108 "	1,119 "	11 "
540 "	1,103 "	1,107 "	4 "
495 "	1,118 "	1,124 "	6 "

Diese Arbeit wird weiter fortgeführt.

Charkow, 5. April 1930. Ukrainische Hauptkammer für Gewicht und Maß.

(Eingegangen 3. Mai 1930.)

1) Ware, The Physical Review **35**, 667, 1930.

2) Lecher, Ann. der Physik **19**, 853, 1906.

3) Cermak, Ann. der Physik **33**, 1195, 1910.

4) Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik.

BESPRECHUNGEN.

Hermann Steuding, Messung mechanischer Schwingungen. Unter Mitarbeit von Hugo Steuding. Herausgegeben im Auftrage des Schwingungsausschusses des Vereins deutscher Ingenieure von W. Hort. Din A 5. XII und 500 S. Mit 450 Abb. Berlin 1928. VDI-Verlag G. m. b. H. Geb. RM 28.—.

Über die Messung mechanischer Schwingungen ist, namentlich in den letzten 20 Jahren, eine umfangreiche Literatur entstanden, die nicht nur für den Ingenieur, sondern auch für den Physiker von hohem Interesse ist. Der Verfasser hat es unternommen, über diese Arbeiten kritisch zu berichten. Das Literaturverzeichnis (1402 Nummern mit Angabe des Gegenstandes) ist an sich schon bemerkenswert, denn es war bisher ziemlich schwierig, sich über diese Methoden gründlich zu orientieren. Bei der Bearbeitung hat naturgemäß die Einteilung des Stoffes etwas Schwierigkeiten verursacht. Gewählt wurde eine Darstellung, die sich zunächst den Anwendungsgebieten der Methoden anschließt, im einzelnen aber eine Unterteilung nach den zugrunde liegenden physikalischen Gedanken anstrebt. Nach kurzen theoretischen Vorbemerkungen über die in Betracht kommenden Schwingungsvorgänge werden (II) die seismometrischen Verfahren behandelt: zuerst die physikalischen Apparate (Horizontal- und Vertikalpendel, Klinographen), sodann die technischen Erschütterungsmesser, wie z. B. der Schlicksche Pallograph, der Vibrograph von Geiger usw. Die Darstellung geht individuell auf Theorie und Konstruktion ein und ermöglicht durch gute Literaturhinweise eingehendes Studium. In dieser Hinsicht ist das Buch überhaupt vorteilhaft angelegt. Daß die allgemeine Theorie der Apparate und Methoden (III) und ein Kapitel (IV) über Registriervorrichtungen und Chronographen nicht an den Anfang gestellt wurden, wird durch die Ausnahmestellung der Verfahren unter II begründet. Die in III gegebenen allgemeinen Betrachtungen werden in ihrer knappen Zusammenstellung manchem Physiker recht angenehm sein. In Kapitel V: Verfahren und Apparate aus der Physiologie und Biologie findet man eine sehr willkommene Zusammenstellung von Methoden, deren Literatur dem Physiker meist weniger bekannt ist (z. B. Sphygmographen, (Blutdruck), Manometer, Plethysmographen, Elektrotonographen und -kardiographen). VI bringt akustische Verfahren, bezüglich deren hier nur bemerkt sei, daß die Behandlung auch für den interessant ist, der die maßgebenden neueren Referate über diesen Gegenstand kennt. Man findet gute Figuren und treffsichere theoretische Charakterisierungen und sehr viel Literatur. Abschnitt VII ist den Torsions- und Dehnungsmessern gewidmet. Eine Fülle von modernen technischen Methoden wird mit bemerkenswertem Geschick (Abb.) dargestellt. Der Physiker findet hier viel Anregung für experimentelle Ziele. Mechanische, optische und elektrische Torsionsindikatoren sowie Spannungs- und Dehnungsmesser verschiedenster Prinzipien sind übersichtlich und so, daß man sich ohne allzuviel Zeitaufwand wirklich orientieren kann, behandelt. Wahl und Ausführung der Figuren sind vorzüglich. Dies gilt auch von Kapitel VIII: Messung periodischer Vorgänge im allgemeinen Maschinenbau. Die mechanischen und optischen Verfahren zur Messung des Ungleichförmigkeitsgrades bieten theoretisch wie konstruktiv

viel Interessantes. Das letzte Kapitel ist den Indikatoren im engeren Sinne gewidmet, — einem Gebiete, das bekanntlich weitgehend durchgearbeitet ist. Zusammenfassend ist zu sagen, daß es sich bei dem vorliegenden Buche um eine grundlegende sorgfältige Bearbeitung handelt, die in vieler Beziehung vorbildlich ist und bei dem heutigen innigen Kontakt zwischen Physik und Technik der Beachtung des Physikers angelegentlich empfohlen werden muß.

H. Hörig.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 59: Eisen, Teil B: Die Verbindungen des Eisens, Lieferung 1 und 2. Gr.-8°. XV u. 512 S. Mit 37 Fig. 8. Aufl. Berlin. Verlag Chemie G. m. b. H. RM 46.— und RM 32.—, Subskrip. RM 36.— und RM 25.—. Teil A: Das reine Eisen, Lieferung 2. Gr.-8°. III u. 87 S. Mit 4 Fig. 8. Aufl. Berlin 1929. Verlag Chemie G. m. b. H. RM 13.50, Subskrip. RM 10.50.

Von den in letzter Zeit flott erscheinenden Fortsetzungen des großen Eisenwerkes des „Gmelin“ seien an dieser Stelle zunächst die beiden ersten Lieferungen des Teiles B besprochen, der die Verbindungen des Eisens behandelt. Die beiden Lieferungen, aus Gründen rascheren Erscheinens getrennt, gehören inhaltlich völlig und ohne sachliche Grenze zusammen. Sie enthalten im wesentlichen die Behandlung der Systeme Eisen-Wasserstoff, Eisen-Sauerstoff, Eisen-Stickstoff, Eisen-Halogene, Eisen-Schwefel und von Eisen-Kohlenstoff die Carbide, Carbonyle und Carbonate. Der Abschnitt Eisen-Sauerstoff enthält u. a. in sehr übersichtlicher, gut illustrierter und auch technische Bedürfnisse berücksichtigender Form das Wassergas- und Kohlenoxyd-Gleichgewicht über den Eisenoxyden, weiter natürlich in gewohnter Gründlichkeit die Angaben über die Oxyde selbst. Die kolloidchemische Seite kommt hier ausführlich zum Wort. Entsprechend ist von den anderen, mehr der anorganischen Chemie im engeren Sinne zugehörigen Verbindungsklassen zu sagen, daß die Darstellung wieder deren Gesichtspunkte, auch die modernsten, soweit sie Tatsachen liefern, mit denen der physikalischen, analytischen und technischen Chemie zusammen zu einem ebenso übersichtlichen wie vollständigen Bild unseres Wissens vom Eisen verbindet, ein Lob, das diesem Werke gegenüber schon fast nicht mehr ausgesprochen zu werden braucht.

Die Lieferung des Teiles A, der Allgemeines und das reine Element behandelt, enthält die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften reinen Eisens. Unter den ersteren verdient insbesondere die ausführliche und sehr vielseitige Behandlung der Allotropieverhältnisse und der Strukturen des Elementes Beachtung, sowie die wichtigen spektroskopischen Daten. Der Teil „Elektrochemisches Verhalten“, der der Einheitlichkeit wegen auch das Verhalten technischer Eisensorten umfaßt, enthält in der Hauptsache eine Potentialsammlung von Ketten mit Eisen- bzw. Stahlelektrode, wie sie in dieser Vollständigkeit (296 Ketten!) wohl noch nirgends vorliegt. G.-M. Schwab.

Clemens Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. Zweiter Band. Theorie der Wärme. Molekular-kinetische Theorie der Materie. Gr.-8°. X und 660 S., m. 88 Figuren. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Berlin und Leipzig 1929. W. de Gruyter u. Co. RM 28.—, geb. RM 30.—.

Der zweite Band des „Schaefer“ hat in seiner Neuauflage, gleich dem kürzlich an dieser Stelle besprochenen ersten, viele begrüßenswerte Verbesserungen und Ergänzungen erfahren; der Umfang des ausgezeichneten Buches ist dadurch um fast hundert Seiten angewachsen. Der Thermodynamik sind insbesondere einige Anwendungen der beiden Hauptsätze auf das technisch wichtige System Wasser-Wasserdampf hinzugefügt worden. Die wesentlichsten Veränderungen aber finden sich in der kinetischen Theorie. Bei den wahrscheinlichkeitstheoretischen Begriffen und Ansätzen ist die notwendige Scheidung der Erfahrungsgrundlagen oder ihnen gleichwertiger Voraussetzungen von den bloßen Rechengesetzen in vorteilhafter Weise zu Geltung gelangt. Die kinetische Gastheorie ist um die Realisierung des Gaußschen Fehlergesetzes am Galton-Brett, die neueren experimentellen Methoden zur direkten Bestimmung der Molekulargeschwindigkeiten und der mittleren freien Weglängen, endlich um eine nähere Erörterung der Knudsen-Strömungen bereichert worden. Für diese stärkere Bezugnahme auf das Experiment wird man gerade in einer Einführung in die theoretische Physik dankbar sein. Vielleicht ließe sie sich künftighin auf die reale Art der Wechselwirkung zwischen Gasmolekül und Gefäßwand ausdehnen, um das bedenkliche, für die Behandlung des Wärme Gleichgewichtes ohnehin entbehrliche elastische Reflexionsgesetz auszuschalten. Die vorliegende Darstellung der Statistik ist durch eine konsequente Benutzung von Gewichtsfunktionen und Gewichtsfaktoren gekennzeichnet, sowie den wichtigen Hinweis auf die statistischen Wurzeln der fundamentalen Gleichsetzung von Zeit- und Scharmittelwerten. Angesichts der Unbestimmtheit des statistischen „Normalzustandes“ in der klassischen und klassisch-quantentheoretischen Statistik ist der Ausweg gewählt worden, sowohl die Boltzmann-Plancksche Wahl, wie auch den Hilbert-Enskog'schen Vorschlag einzuführen; eine zwangsläufigere Darstellung wäre nur bei Vorwegnahme neuerer quantenstatistischer Erkenntnisse möglich gewesen und ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt, sowie dem bisherigen Aufbau des Werkes entsprechend, wohl noch mit Recht vermieden worden. Die neueren Quantenstatistiken sind dann am Schlusse des Bandes mit aller wünschenswerten Ausführlichkeit dargestellt. Von den statistischen Anwendungen sei die Neueinschaltung der direkten Berechnung der Entropiekonstante einatomiger Gase erwähnt; ferner die Revision der chemischen Konstanten, der aus den Rotationsspektren abgeleiteten molekularen Trägheitsmomente, der Theorie der spezifischen Wärme des Wasserstoffes. A. Smekal.

I. B. Hoag, Electron Physics. Gr.-8°. VIII u. 208 S. Mit 115 Fig. New York 1929. Van Nostrand Comp. Geb. 3 Dollar.

Dieses Buch gibt eine elementare Einführung in die Grundlagen der Elektronik und Radioaktivität,

und zwar an Hand von Beschreibungen einzelner Versuche. Inhaltlich ist es entstanden aus Experimentalkursen, welche I. A. Dempster an der Universität in Chicago organisiert hat. Es behandelt z. B. Themen, wie die Bestimmung von Elektronenladung, und spezifischer Ladung, glühelektrische und lichtelektrische Emission, Durchgang von Elektronen durch Gase, Elektronenbeugung, Ionisierungsspannung, dann Einzelheiten aus der Radioaktivität, nämlich einige Haupteigenschaften und Nachweismethoden von radioaktiven Substanzen und ihrer Strahlungen. Im Anschluß daran folgen einige einfache Erklärungen und Experimente über Röntgenstrahlen. Hierzu kommt ein 40 Seiten langer Anhang über versuchstechnische Fragen, nämlich über Erzeugung und Messung von Hochvakuum und über die verschiedenen Arten von Elektroskopen und Elektrometern und deren Wirkungsweise.

Das Buch wird im akademischen Unterricht nicht nur für Studenten, sondern sogar auch für den Dozenten von größter Brauchbarkeit sein durch die vielen exakten Einzelangaben über die Experimente, so daß sich hiernach Praktikaufgaben und Demonstrationsexperimente einrichten und ausführen lassen, ferner durch ein Verzeichnis von 60 Denk- und Rechenaufgaben, welches dem Buch angefügt ist. Geradezu vorbildlich ist die einfache, klare und konkrete Darstellungsweise, durch die hier selbst ein Anfänger leicht in allermodernsten Themen der Experimentalphysik eingeführt wird. Otto Klemperer.

Tagesereignisse.

Um die Sicherheit in der Benutzung des Vorschriftenbuches zu erhöhen, hat der **Vorband Deutscher Elektrotechniker** nunmehr, und zwar bei der in diesem Jahre zum ersten Mal in seinem eigenen Verlag erfolgten Herausgabe des VDE-Vorschriftenbuches, eine Einrichtung getroffen, die als „Kleines Abonnement“ bezeichnet wird und darin besteht, daß jeder Bezieher des Vorschriftenbuches auf seinen Wunsch, durch Ausfüllung einer, der Gesamtauflage des Vorschriftenbuches beigelegten Bestellkarte bei der Verlagsabteilung des VDE sämtliche Neuerscheinungen im Abonnement bestellen kann, durch die irgendwelche Änderungen in der Gültigkeit der im „Vorschriftenbuch“ enthaltenen VDE-Bestimmungen eintreten.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Jena Dr. Heinrich Grell für Mathematik, an der Universität Graz Dr. E. Dadiou für Physikalische Chemie, an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Dr. Hans Tropsch für Chemie der Brennstoffe.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Bergakademie in Freiberg i. S. Dr. Gustav Aeckerlein zum ord. Professor für Physik und Radiumkunde daselbst (an Stelle des in den Ruhestand getretenen Professor Dr. Georg Brion).

Gestorben: Der Astronom Dr. Bertold Cohn in Straßburg.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis § 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 13.20, im Ausland § 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 13

Ausgegeben am 1. Juli 1930
Nr. 809. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- H. Benndorf, Über die Bewegung fester Körper in einer Flüssigkeit mit Reibung. S. 593—610.
- K. F. Niessen, Über den Atomabstand in Kristallen tetraedrischer Struktur. S. 610—616.
- H. A. Stuart, Über die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von Gasen und die Ergebnisse bei Methyl- und Äthylalkohol. S. 616—617.
- K. Haberl, Auflösungsvermögen und Öffnungsverhältnis eines Objektives. Mit Tafel X. S. 618.
- S. Suzuki, Die obere Grenze der Energiedichte und einige thermodynamische Schlußfolgerungen. S. 618—623.
- R. Heilbrun und A. Makower, Über Strobaesthesie. Mit Tafel XI. S. 623—625.

Zusammenfassende Berichte:

- H. Kühlewein, Die Legierungen des ternären Systems Eisen—Nickel—Kobalt. S. 626—640.

Besprechungen:

- R. Rothe, Höhere Mathematik für Mathematiker, Physiker und Ingenieure. Teil I. 3. Aufl. S. 640.

Berichtigung. S. 640.

Personalien. S. 640.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat

Quarz

Flußspat

Gips u. Glimmer

Steinsalz

Glas

B. Halle Nachfl.

Optische Werkstätten

Berlin-Steglitz

LEHRBUCH DER OPTIK

von

Prof. Dr. K. Försterling

Direktor

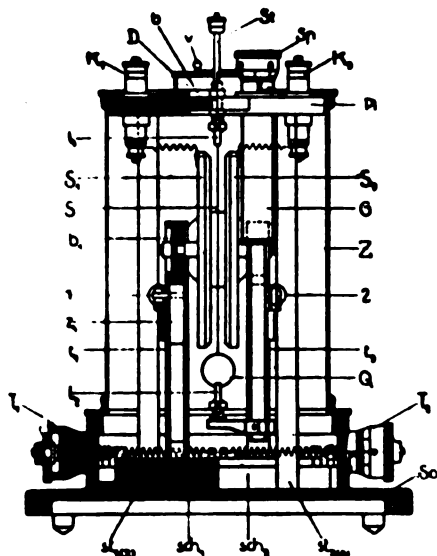
des Instituts für theoretische Physik
an der Universität Köln

Mit 193 Abbildungen

XII und 610 Seiten in Großoktav
Brosch. RM 38.—, Leinen RM 40.—

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn
MÜNCHEN



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvano-
meter und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über
einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 13

1. Juli 1930

Redaktionsschluß für Nr. 15 am 10. Juli 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- H. Benndorf, Über die Bewegung fester Körper in einer Flüssigkeit mit Reibung. S. 593.
K. F. Niessen, Über den Atomabstand in Kristallen tetraedrischer Struktur. S. 610.
H. A. Stuart, Über die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von Gasen und die Ergebnisse bei Methyl- und Äthylalkohol. S. 616.

K. Haberl, Auflösungsvermögen und Öffnungsverhältnis eines Objektives. Mit Tafel X. S. 618.

S. Suzuki, Die obere Grenze der Energiedichte und einige thermodynamischen Schlußfolgerungen. S. 618.

R. Heilbrun u. A. Makower, Über Strobaesthesie. Mit Tafel XI. S. 623.

Zusammenfassende Berichte:

H. Kühlewein, Die Legierungen des ternären Systems Eisen—Nickel—Kobalt. S. 626.

Besprechungen:

R. Rothe, Höhere Mathematik für Mathematiker, Physiker und Ingenieure. Teil I. S. 640.

Berichtigung. S. 640.

Personalien. S. 640.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Bewegung fester Körper in einer Flüssigkeit mit Reibung.

Von H. Benndorf.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz, Nr. 72.

I. Kritik der Exnerschen Widerstandstheorie¹⁾.

§ 1. F. M. Exner hat in einer Abhandlung, die den Titel führt „Energiegleichung zur Berechnung des Widerstandes und der Fallgeschwindigkeit von Steinen im Wasser²⁾“, den Versuch gemacht, eine neue einfache Theorie des Bewegungswiderstandes von Körpern in einer Flüssigkeit zu geben.

Diese Theorie zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

1) Den ersten Teil der vorliegenden Arbeit hatte ich vor wenigen Wochen mit Zustimmung meines Freundes F. M. Exner an die Redaktion dieser Zeitschrift eingesandt. Kurz darauf entriß ihn uns ganz unerwartet der Tod. Wenige Tage vor seinem Ende hatte ich noch eine mehrstündige Unterredung über den vorliegenden Gegenstand mit ihm, in der er zwar teilweise die Berechtigung meiner Einwände gegen seine Theorie des Widerstandes zugab, aber doch meinte, etwas Richtiges müsse dahinterstecken, da seine Berechnungen zu auffallend gut mit der Erfahrung stimmten.

Jetzt, wo Exner nicht mehr selbst das Wort in dieser Sache ergreifen kann, widerstrebt es mir, nur mit einer rein negativen Kritik an die Öffentlichkeit zu treten; ich habe daher einen zweiten Teil angefügt, in dem ich an einem Beispiel zu zeigen versuche, wie sich Fragen solcher Art, wie sie Exner behandeln wollte, auf Grund empirischer Daten unter Hinzunahme theoretischer Überlegungen behandeln lassen.

2) Diese Zeitschr. 30, 458, 1929.

1. Ist sie überraschend einfach; denn durch eine ganz rohe Energiebilanz wird in wenigen Zeilen das Widerstandsgesetz abgeleitet.

2. Stimmt sie in Anbetracht der rohen Abschätzung der Energieveränderungen in einigen Fällen recht gut mit der Erfahrung.

3. Steht sie in Widerspruch mit den Aussagen der theoretischen Hydrodynamik. Denn wenn Exner seine Betrachtungen auch nur auf reale Flüssigkeiten anwendet, so können sie doch unverändert auf ideale (reibungsslose) Flüssigkeiten übertragen werden und führen zu dem Resultat, daß eine sich gleichmäßig bewegende Kugel auch in einer reibungslosen Flüssigkeit einen endlichen Widerstand erfahren muß¹⁾.

Meiner Ansicht nach ist die dritte der oben genannten Eigenschaften der Exnerschen Theorie ein sicherer Beweis dafür, daß seine Betrachtungsweise unmöglich richtig sein kann. Die Tatsache aber, daß selbst ein Mann wie Exner diesbezüglich anderer Ansicht ist, rechtfertigt es wohl hinreichend, wenn ich in Folgendem den Versuch mache, den etwas verdeckten Irrtum, der ihm, meiner Ansicht nach, bei seinen Überlegungen unterlaufen ist, ausführlicher darzulegen, zumal die Exnersche Arbeit

1) Exner selbst ist dieser Widerspruch nicht verborgen geblieben, denn er schreibt darüber l. c.: „Die theoretische Berechnung ist sehr einfach, aber mit der alten und immer wiederkehrenden hydrodynamischen Theorie nicht vereinbar, die besagt, daß eine Kugel, die sich reibungslos in einer Flüssigkeit bewegt, keinen Widerstand erhält. Man hat meist vorausgesetzt, daß der tatsächliche Widerstand, der regelmäßig auftritt, eine Reibungswirkung ist. Ich habe aber den Eindruck, daß die hier benutzte Energiegleichung gegen jene Theorie spricht.“

ihrem Titel nach wohl auch von solchen gelesen werden wird, die in der theoretischen Hydrodynamik unbewandert sind.

§ 2. Um mich möglichst kurz fassen zu können, wird es zweckmäßig sein, in Erinnerung zu rufen, was die theoretische Hydrodynamik über die Strömungsverhältnisse einer reibungslosen Flüssigkeit aussagt, durch die ein Körper — der Einfachheit halber wähle ich gleich eine Kugel — mit konstanter Geschwindigkeit bewegt wird.

Wir betrachten also eine unendlich ausgedehnte reibungslose Flüssigkeit, gegenüber der sich eine Kugel vom Radius a horizontal mit gleichförmiger Geschwindigkeit v_0 bewegt. Wie bewegt sich dabei die Flüssigkeit?

Die Antwort fällt verschieden aus, je nachdem man die Bewegung auf ein Koordinatensystem bezieht, das mit der Kugel fix verbunden ist (Kugelbeobachter) oder auf ein solches, das bezüglich der unendlich entfernten Flüssigkeitspartien ruht (Wasser-Beobachter).

§ 3. Das weitaus einfachere und auch leicht anschaulich zu erfassende Strömungsbild ergibt sich für den Kugelbeobachter. Dieser sagt, die Kugel ruht und um sie herrscht ein stationärer Strömungszustand, dessen Stromlinien durch die Linien der Fig. 1 dargestellt werden. Es ist

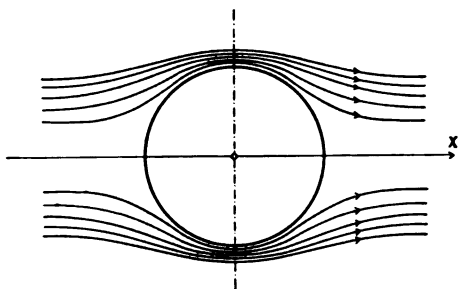


Fig. 1.

eine Potentialströmung, die um die X -Achse symmetrisch verläuft. Die Geschwindigkeitskomponenten der Flüssigkeit in einem Punkte mit den Koordinaten x und ϱ (Abstand von der X -Achse), der die Entfernung $r = \sqrt{x^2 + \varrho^2}$ vom Mittelpunkt der Kugel besitzt, sind

$$u = v_0 \left[\frac{a^3}{2r^3} - \frac{3}{2} \frac{x^2 a^3}{r^5} \right] + v_0 \quad (1)$$

parallel der X -Achse

$$v = -\frac{3}{2} v_0 \frac{x \varrho a^3}{r^5} \quad (2)$$

senkrecht zur X -Achse, in einer durch sie gehenden Ebene.

Da die Stromlinien auch bezüglich einer Ebene, die senkrecht auf die X -Achse durch den Kugelmittelpunkt gelegt ist, spiegelbildlich ver-

laufen, heben sich die von der Flüssigkeit auf die Kugel ausgeübten Drucke gegenseitig auf; die Kugel erfährt in der Flüssigkeit keinen Widerstand.

Die Stromlinien sind identisch mit den Kraftlinien eines elektrostatischen Feldes, das entstanden ist aus dem Felde eines Dipols vom Momente

$m = \frac{a^3}{2} v_0$, der achsenparallel in ein homogenes Feld der Stärke $\mathcal{E} = v_0$ eingebettet ist.

§ 4. Der Strömungszustand der Flüssigkeit, wie er sich dem Wasserbeobachter darstellt, ist aus Fig. 2 zu entnehmen. Die eingezeichneten Feldlinien des Strömungsfeldes sind mit der

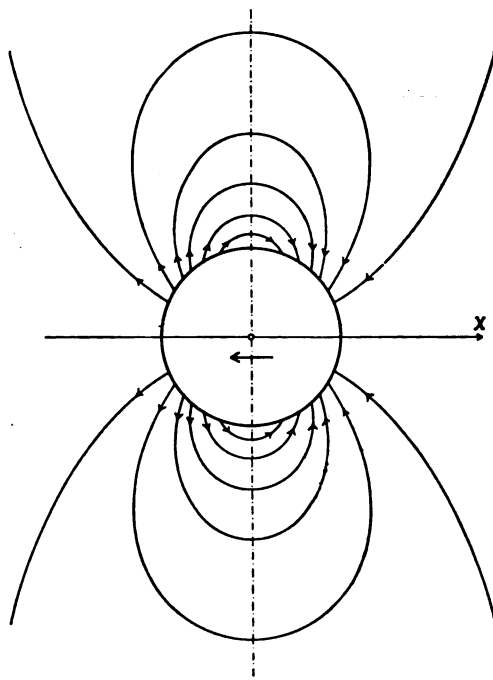


Fig. 2.

Kugel fix verbunden zu denken. Sie stellen jetzt zwar nicht mehr Stromlinien der Flüssigkeitsteilchen vor, geben aber in jedem Augenblick die Richtung und — durch ihren Abstand — die Größe der jeweiligen Geschwindigkeit an.

In dem Augenblick, in dem die Kugel den Ursprung des Koordinatensystems passiert, sind die Geschwindigkeitskomponenten durch folgende Ausdrücke bestimmt:

$$u = v_0 \left[\frac{a^3}{2r^3} - \frac{3}{2} \frac{x^2 a^3}{r^5} \right] \quad (3)$$

$$v = -\frac{3}{2} v_0 \frac{x \varrho a^3}{r^5} \quad (4)$$

Das elektrostatische Analogon ist ein gleichförmig bewegter Dipol, der seine Feldlinien mit sich führt.

Für den Wasserbeobachter besteht also eine Strömung der gesamten Flüssigkeit jeweils von dem vorderen Teil der Kugel nach rückwärts. Die gesamte kinetische Energie der Flüssigkeit hat die Größe

$$E = \frac{1}{4} \left(\frac{4\pi a^3}{3} \right) \rho v_0^2 = \frac{1}{4} V \rho v_0^2 \quad (5)$$

(V Kugelvolumen, ρ Dichte der Flüssigkeit),

wie man leicht durch Integration über den Gesamttraum außerhalb der Kugel finden kann. Es ergibt sich so das einfache Resultat, daß die kinetische Energie der Strömung so groß ist, wie die halbe kinetische Energie einer Flüssigkeitskugel vom Radius a und der Geschwindigkeit v_0 . Diese Energie ist zeitlich konstant und wird nur zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Teilen der Flüssigkeit getragen; der Bewegungszustand der Flüssigkeit wandert von rechts nach links, indem hinter der Kugel die Flüssigkeit allmählich zur Ruhe kommt, vor ihr immer neue Partien der Flüssigkeit in Bewegung gesetzt werden. Da sich somit die Gesamtenergie des Systems nicht ändert, kommt auch der Wasserbeobachter zu dem Resultat, daß die Kugel keinen Widerstand erfährt.

§ 5. Nun wollen wir die Betrachtungsweise Exners auf eine horizontal bewegte Kugel anwenden. Wir knüpfen dabei an Fig. 3 an.

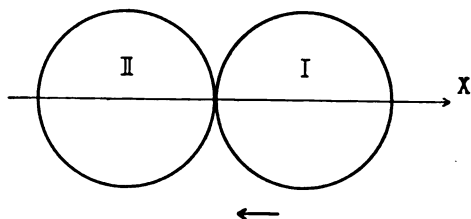


Fig. 3.

In einem Zeitpunkt sei die Kugel in der Lage I und habe die Geschwindigkeit $u = -v_0$; nach einer gewissen Zeit hat die Kugel den Weg $2a$ zurückgelegt und befindet sich in II. Während dieser Zeit ist, so schließt Exner, die Flüssigkeit aus dem Raume II verdrängt worden und in den Raum I geströmt. Diese Strömung ist mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit $v_m = \varepsilon v_0$ erfolgt, die unbedingt größer als v_0 sein muß, da die Flüssigkeitsteilchen ja den Umweg um die Kugel machen müssen. Es hat also eine Flüssigkeitsmasse $V \cdot \rho$, die anfänglich in Ruhe war, die mittlere Geschwindigkeit v_m erhalten, weshalb die kinetische Energie der Flüssigkeit um den Betrag $\frac{1}{2} \rho V v_m^2$ gewachsen ist, der in der wirklichen Flüssigkeit sich durch Reibung allmählich in Wärme verwandelt, in der reibungslosen Flüssigkeit aber erhalten bleibt.

Da also die kinetische Energie der Flüssigkeit einen Zuwachs erfahren hat, so kann dieser, wenn auf die Kugel keine äußeren Kräfte wirken, nur auf Kosten der kinetischen Energie der bewegten Kugel erfolgt sein, oder, wenn die Kugel sich gleichmäßig bewegt, muß eine äußere Kraft auf sie gewirkt haben, d. h. mit anderen Worten, die Kugel hat in der Flüssigkeit einen Widerstand erfahren. Die Größe des mittleren Widerstandes auf der Strecke von I nach II ergibt sich aus der Gleichung

$$W \cdot 2a = \frac{1}{2} V \rho v_m^2, \quad (6)$$

woraus sich

$$W = \frac{1}{3} \pi a^2 \rho v_m^2 = \frac{2}{3} \varepsilon^2 \pi a^2 \frac{\rho v_0^2}{2} \quad (7)$$

berechnet.

Schreibt man den Ausdruck für den Flüssigkeitswiderstand in der üblichen Form $W = \frac{c F \rho v_0^2}{2}$ (F größter Querschnitt), so ergibt sich für die Widerstandszahl $c = \frac{2\varepsilon^2}{3}$.

Um nun einen angenäherten Wert für ε zu finden, schließt Exner folgendermaßen: Der größere Teil der Flüssigkeit strömt unmittelbar um die Kugel herum. Die Flüssigkeitsteilchen haben also einen Weg $a\pi$ zurückgelegt, in der Zeit, während der die Kugel den Weg $2a$ zurückgelegt hat. Es verhält sich also angenähert

$$v_m : v_0 = a\pi : 2a, \text{ d. h. es wird } \varepsilon = \frac{\pi}{2} = 1,57,$$

woraus sich für $c = \frac{2\varepsilon^2}{3} = 1,6$ ergibt, eine

Widerstandszahl, die für eine Reynoldssche Zahl $R = 21$ genau mit den Resultaten der Beobachtung stimmt, für benachbarte Reynoldssche Zahlen angenähert gilt.

§ 6. Wenden wir nun diese Betrachtungsweise auf eine reibungslose Flüssigkeit an, so folgt ein Widerstand für die bewegte Kugel von der Größe $W = 0,8 \pi a^2 \rho v_0^2$, was im vollen Widerspruch mit den Aussagen der Theorie steht. Fragt man sich nun, wo der Fehlschluß Exners liegt, so läßt er sich vielleicht am kürzesten in folgender Weise klarlegen.

Exner stellt seine Energiebilanz vom Standpunkte des Wasserbeobachters an, die Flüssigkeit als Ganzes ruht und die Kugel erteilt der Flüssigkeit pro Zeiteinheit einen Zuwachs an kinetischer Energie. Zur Berechnung des Zuwachses an kinetischer Energie verwendet aber Exner nicht das Strömungsfeld, wie es sich einem Wasserbeobachter darstellt, sondern einen Strömungszustand, wie er sich angenähert einem Kugelbeobachter ergeben würde.

Nach Exner ruht das Wasser vor der Kugel, strömt knapp um sie herum und gelangt mit einem Betrag an kinetischer Energie behaftet, in den Raum hinter sie, während in Wirklichkeit bei einer idealen Flüssigkeit die ganze Wassermasse dauernd um die Kugel in Bewegung ist und sie in großen Bogen umströmt.

Korrekterweise hätte Exner einen Strömungszustand annehmen müssen, wie er einem Wasserbeobachter erscheint. Hätte er dies getan, so hätte sich für eine ideale Flüssigkeit der Widerstand Null ergeben und für eine wirkliche Flüssigkeit hätte er die Betrachtung nicht durchführen können, ohne spezielle, aus der Erfahrung zu entnehmende Kenntnisse über die Wirbelbildung hinter der Kugel.

Es erscheint mir also die Betrachtungsweise Exners mit einem prinzipiellen Fehler behaftet, der es unstatthaft erscheinen läßt, sie, zu wenn auch noch so rohen Abschätzungen, zu verwenden.

§ 7. Zum Schlusse wollen wir noch untersuchen, worauf es beruht, daß Exner zu einer Widerstandszahl gelangt ist, die recht gut mit der Erfahrung stimmt. Ist dies ein reiner Zufall?

Zunächst muß folgendes festgestellt werden. Erfahrungsgemäß erfährt eine Kugel in einer wirklichen Flüssigkeit einen Widerstand von der Größe $W = c F \frac{\rho v_0^2}{2}$, wobei die Widerstandszahl c von der Reynoldsschen Zahl abhängig ist, wie aus folgenden Zahlen, die dem Artikel von L. Prandtl, Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., I. Bd., S. 1146 entnommen sind, hervorgeht:

$\Re = \frac{av_0}{\nu}$	0,1	1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
c etwa	120	14	2,6	0,75	0,42	0,45	0,44	0,18

Nehmen wir z. B. $\Re = 100$, so wird $c = 0,8$. Die Arbeit, die von der äußeren Kraft geleistet wird, wenn die Kugel um die Strecke $2a$ mit der Geschwindigkeit v_0 bewegt wird, ist

$$A = W \cdot 2a = 0,8 a^3 \pi \rho v_0^2 = 2,4 \left[\frac{V \rho v_0^2}{4} \right]. \quad (8)$$

Sie mißt den Energiezuwachs, den die Flüssigkeit durch Ausbildung von Wirbeln erfahren hat.

$$\text{Exner gelangt zu der Formel } A = 2 \varepsilon^2 \left[\frac{V \rho v_0^2}{4} \right]$$

und setzt $\varepsilon = \frac{\pi}{2}$, daher $2 \varepsilon^2 = 5,0$.

Daß die Zahlenwerte sich von derselben Größenordnung ergeben, hängt vermutlich mit der Tatsache zusammen, daß die kinetische Energie der Flüssigkeit, in der sich eine Kugel mit

der Geschwindigkeit v_0 bewegt, für eine reibungslose Flüssigkeit die Größenordnung $\frac{1}{4} V \rho v_0^2$ hat.

Zum Schlusse möchte ich noch ausdrücklich bemerken, daß die praktischen Folgerungen, zu denen Exner bezüglich des Fallens von Steinen und Sand in Wasser gelangt, überall dort der Größenordnung nach richtig bleiben, wo das von ihm berechnete ε zu Zahlenwerten von c führt, die mit den für die betreffende Reynoldssche Zahl experimentell ermittelten Werten von c genügend übereinstimmen.

II. Bewegung von Kugeln in Flüssigkeiten.

A. Bewegungsgleichung.

§ 8. In diesem zweiten Teil will ich zu zeigen versuchen, wie sich Fragen solcher Art, wie sie Exner behandeln wollte, auf Grund empirischer Daten unter Hinzunahme theoretischer Überlegungen behandeln lassen.

Als Beispiel will ich im folgenden einige Fragen über die Bewegung von Kugeln in Flüssigkeiten behandeln, die von einigem praktischen Interesse sind. Es wird daraus zu ersehen sein, wie man analog die Bewegungen von Körpern anderer Form behandeln kann.

Da es keine theoretischen Formeln für den Kugelwiderstand gibt, sobald man den Gültigkeitsbereich der Stokes-Oseenschen Formeln überschreitet, müssen sich die Berechnungen auf empirische Daten stützen. Ich verwende dazu das ziemlich umfangreiche Material, das über Widerstandsmessungen an Kugeln vorliegt¹⁾.

Die Hydrodynamiker pflegen den Widerstand W , den ein mit der Geschwindigkeit v in einer Flüssigkeit bewegter Körper erfährt, in der Form $W = c \cdot F \cdot \frac{\rho v^2}{2}$ anzusetzen, wo F den größten Querschnitt des Körpers, ρ die Dichte der Flüssigkeit und c die dimensionslose Widerstandszahl bezeichnet, die als Funktion der Reynoldsschen Zahl $\Re$ aus Versuchen ermittelt wird.

Die Werte von c habe ich den Göttinger Messungen aus den Jahren 1923 und 1926 entnommen¹⁾; sie sind, wie sie sich durch Ausmessung der betreffenden Kurven und nach Umrechnung²⁾ ergeben haben, in Tabelle I zusammengestellt.

1) Erg. der Aerodyn. Versuchsanstalt zu Göttingen, Lief. II, S. 28, 1923. O. Flachsbart, Phys. Zeitschr. 28, 461, 1927. Für Übersendung einer Photographie der Göttinger Kurve bin ich Herrn Dr. Flachsbart zu Dank verpflichtet.

2) Sehr lästig und zu Irrtümern Anlaß gebend ist der Umstand, daß einige Autoren die Reynoldssche Zahl auf den Durchmesser, andere wieder auf den Radius beziehen. Eine Vereinbarung diesbezüglich wäre sehr wünschenswert.

Tabelle I.

$\Re =$	0,1	1	10	10^2	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$2,51 \cdot 10^3$	$3,16 \cdot 10^3$	$5,01 \cdot 10^3$	10^4	$1,58 \cdot 10^4$
c	120	14,5	2,56	0,745	0,467	0,420	0,389	0,385	0,385	0,406	0,452	0,473
$Z = c \Re^2$	1,2	14,5	$2,56 \cdot 10^2$	$7,45 \cdot 10^2$	$1,17 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$	$1,55 \cdot 10^4$	$2,43 \cdot 10^4$	$3,85 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^5$	$4,52 \cdot 10^5$	$1,19 \cdot 10^6$
$\Re =$	$2,51 \cdot 10^4$	$3,98 \cdot 10^4$	$6,31 \cdot 10^4$	$7,94 \cdot 10^4$	10^5	$1,25 \cdot 10^5$	$1,41 \cdot 10^5$	$1,58 \cdot 10^5$	$1,78 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$2,24 \cdot 10^5$	
c	0,488	0,490	0,476	0,462	0,432	0,376	0,292	0,126	0,093	0,0891	0,0912	
$Z = c \Re^2$	$3,08 \cdot 10^9$	$7,77 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^{10}$	$2,92 \cdot 10^{10}$	$4,32 \cdot 10^{10}$	$5,96 \cdot 10^{10}$	$5,82 \cdot 10^{10}$	$3,16 \cdot 10^{10}$	$2,95 \cdot 10^{10}$	$3,55 \cdot 10^{10}$	$4,57 \cdot 10^{10}$	

Die Werte von c für $\Re < 5 \cdot 10^4$ entsprechen den Göttinger Messungen 1923, für $\Re > 1,1 \cdot 10^5$ denen von 1926. Die Werte von c für das Intervall $\Re = 5 \cdot 10^4$ bis $\Re = 1,1 \cdot 10^5$ sind von mir interpoliert (in Tabelle I mit * versehen), da die beiden Meßreihen von 1923 und 1926 in diesem Intervall nicht übereinstimmen. Es ist zu vermuten, daß die richtigen c -Werte zwischen $\Re = 10^4$ und $\Re = 10^5$ niedriger liegen als den Werten in Tabelle I entspricht; auch liegt es in der Natur der Sache, daß diesen Zahlen keine sehr große Genauigkeit zukommt. Für die Zwecke dieser Arbeit versläßt das aber nicht viel, da es mir weniger auf die Gewinnung bestimmter Zahlenwerte, als auf die Darlegung der Methode ankommt. Als Reynoldssche Zahl verwende ich $\Re = \frac{a \cdot v}{\nu}$

(a = Kugelradius, $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ kinematische Zähigkeit, μ = Koeffizient der inneren Reibung).

§ 9. Wir gehen von der Bewegungsgleichung für die Kugel aus:

$$m \frac{dv}{dt} = P - W, \tag{8}$$

wobei P die als konstant angenommene Kraft, die auf die Kugel von der Masse m wirkt und $W = c \cdot a^2 \pi \cdot \frac{\rho v^2}{2}$ den Flüssigkeitswiderstand der

Kugel bezeichnet; die Widerstandszahl c ist als empirisch gegebene Funktion von $\Re$ anzusehen.

Bei Aufstellung der Bewegungsgleichung ist stillschweigend die Annahme gemacht, daß der Widerstand, den die Kugel bei der nicht stationären Bewegung erfährt, bei gleicher augenblicklicher Geschwindigkeit derselbe sei, wie bei stationärer Bewegung. Diese Annahme ist natürlich nur als ein Notbehelf und als erste Näherung anzusehen, die um so besser zutrifft, je geringer die Beschleunigung der Kugel ist. Es ist damit vorausgesetzt, daß die Ausbildung des zu einer bestimmten Geschwindigkeit der Kugel gehörigen stationären Strömungsfeldes unendlich rasch eintritt, was nur bei einer reibungslosen und absolut inkompressiblen Flüssigkeitsströmung erfüllt ist.

Zunächst können wir der Reynoldsschen Zahl $\Re = \frac{a v}{\nu}$ eine anschauliche Bedeutung geben. Der Quotient $\frac{\nu}{a}$ hat die Dimension einer Geschwindigkeit. Wir wollen diese Geschwindigkeit $v_c = \frac{\nu}{a}$, die nur von der kinematischen Zähigkeit und dem Kugelradius abhängt, die „charakteristische Geschwindigkeit“ der betrachteten Kugel in der betrachteten Flüssigkeit nennen. Die Werte von ν in Tabelle II geben die Werte von v_c für Kugeln vom Radius 1 cm.

Tabelle II.

Substanz		Dichte ρ $\left[\frac{g}{cm^3} \right]$	Reibungskoeffizient μ $\left[\frac{g}{cm \ sec} \right]$	Kinematische Zähigkeit $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ $\left[\frac{cm^2}{sec} \right]$	Charakteristischer Widerstand $w_c = \frac{\pi \mu^2}{2 \rho}$ in 10^{-6} Dyn
H_2O	0°	1,00	$17,9 \cdot 10^{-3}$	$17,9 \cdot 10^{-3}$	538
	20°	1,00	$10,0 \cdot 10^{-3}$	$10,0 \cdot 10^{-3}$	157
	50°	0,99	$5,50 \cdot 10^{-3}$	$5,56 \cdot 10^{-3}$	49,6
	100°	0,96	$2,82 \cdot 10^{-3}$	$2,94 \cdot 10^{-3}$	13,0
Hg	0°	13,6	$16,8 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	32,5
	100°	13,6	$12,3 \cdot 10^{-3}$	$0,91 \cdot 10^{-3}$	17,4
Glyzerin	18°	1,26	10,7	8,5	$142 \cdot 10^6$
Luft	0°, 760 mm	$129 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-1}$	36,0
	100°, 760 mm	$94 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-1}$	75,0
	0°, 7,6 mm	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$133 \cdot 10^{-1}$	3600

Eine Kugel, die sich in einer Flüssigkeit, etwa vom Ruhezustand aus zu bewegen beginnt, durchläuft die Reihe der Reynoldsschen Zahlen mit Null beginnend. In jedem Zeitpunkt entspricht dem jeweiligen Bewegungszustand der

Kugel eine bestimmte Reynoldssche Zahl $\Re = \frac{v}{w_c}$.

Wir können daher sagen, die Reynoldssche Zahl gibt an, um wieviel mal größer die augenblickliche Geschwindigkeit der Kugel ist als ihre charakteristische Geschwindigkeit. Wir nennen daher $\Re$ auch kurz „reduzierte Geschwindigkeit“.

Drücken wir in der Formel für den Widerstand w^2 durch die Reynoldssche Zahl aus, so wird:

$$W = \frac{v^2 \pi \rho}{2} \cdot c \Re^2 = w_c \cdot Z(\Re), \quad (9)$$

wobei $\frac{v^2 \pi \rho}{2}$, das die Dimension einer Kraft hat, mit w_c und das Produkt $c \cdot \Re^2$, das dimensionslos ist, mit $Z(\Re)$ bezeichnet wird. Z , das nur eine Funktion von $\Re$ ist, heiße Widerstandsfunktion.

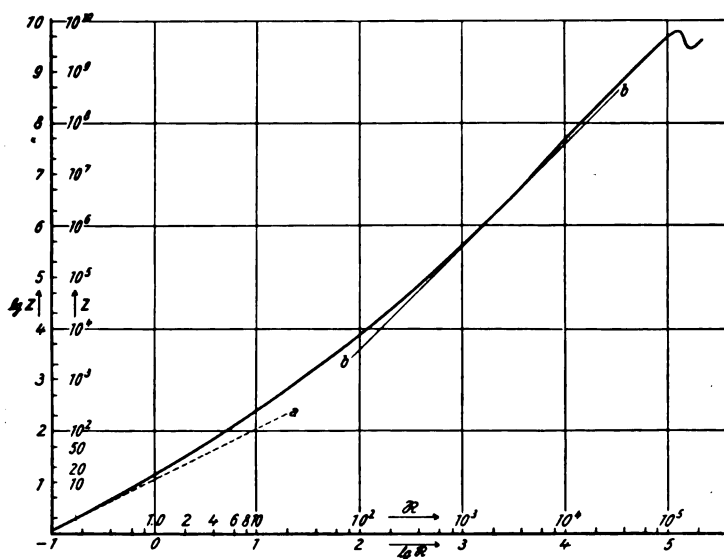


Fig. 4.

Tabelle I enthält die Werte von Z für verschiedene $\Re$ und Fig. 4 stellt $\lg Z$ als Funktion von $\lg \Re$ graphisch dar.

Die Größe $w_c = \frac{\pi}{2} v^2 \rho = \frac{\pi \mu^2}{2 \rho}$ hängt nur von Flüssigkeitskonstanten ab¹⁾, ist also für eine

1) Der Faktor $\frac{1}{2}$ ist durch die Definition von c , der Faktor π durch die Basierung der Reynoldsschen Zahl auf den Radius bedingt. Es würde sich vielleicht empfehlen, auch bei anders gestalteten Körpern als charakteristische Länge in der Reynoldsschen Zahl, den Radius des Kreises zu wählen, der mit dem Hauptspant flächengleich ist. Dann würde w_c für alle Körper den gleichen Wert haben und nur von der Flüssigkeit abhängen, was für manche Zwecke recht bequem wäre.

gegebene Flüssigkeit konstant und für sie charakteristisch. Wir nennen sie den „charakteristischen Widerstand“ der Flüssigkeit. Die Werte von w_c in Mikrodynen sind aus Tabelle II zu entnehmen.

Führen wir in die Bewegungsgleichung (8) auch auf der linken Seite $\Re$ für v ein, so ergibt sich:

$$\frac{m v_c}{w_c} \cdot \frac{d\Re}{dt} = \frac{P}{w_c} - Z(\Re).$$

Nun bezeichnen wir den Quotienten $\frac{m v_c}{w_c}$, der die Dimension einer Zeit hat, mit $\tau = \frac{8 \rho' a^2}{3 \mu}$ (ρ' mittlere Dichte des Kugelmateriales) und die Zahl $\frac{P}{w_c}$ mit Π und setzen $t = \tau \vartheta$, dann nimmt die Bewegungsgleichung die Form an:

$$\frac{d\Re}{\Pi - Z} = d\vartheta. \quad (10)$$

Die Zahl $\Pi = \frac{P}{w_c}$ gibt an, wieviel mal größer die treibende Kraft ist als der charakteristische Widerstand der Flüssigkeit; wir nennen sie die „reduzierte Kraft“.

ϑ ist ein Maß für die Zeit, wenn nicht eine Sekunde, sondern τ als Zeiteinheit gewählt wird und heiße „reduzierte Zeit“.

Der Vorteil, der durch diese Umformung erreicht wird, ist der, daß in der Bewegungsgleichung nur mehr ein Parameter, nämlich Π auftritt.

§ 10. Wenn Z als Funktion von $\Re$ empirisch gegeben ist, so kann für ein bestimmtes Π auch $\frac{1}{\Pi - Z}$ als Funktion von $\Re$ in Form einer Kurve oder in einer Tabelle dargestellt und daher das Integral

$$\vartheta = \int_{\Re_0}^{\Re} \frac{d\Re}{\Pi - Z} \quad (11)$$

graphisch oder rechnerisch ermittelt werden. Dabei ist der Anfangszustand für $\vartheta = 0$ durch $\Re_0$ bestimmt. Wir können daher ϑ als Funktion von $\Re$ oder $\Re$ als Funktion von ϑ durch eine Kurve darstellen und erhalten so die reduzierten Zeiten ϑ , die zur Erreichung der reduzierten Geschwindigkeit $\Re$ nötig sind.

Die Strecken, die dabei zurückgelegt werden, ergeben sich durch eine nochmalige Integration.

Es sei $\Re = F(\vartheta) = \frac{v}{w_c}$; dann wird $\frac{1}{w_c} \frac{ds}{dt} = F(\vartheta)$.

Für t führen wir $\tau \vartheta$ ein, dann ist $\frac{1}{v_c \tau} \frac{ds}{d\vartheta} = F(\vartheta)$.
 Dabei ist $v_c \tau = \frac{8}{3} \frac{\rho'}{\rho} a = l$ von der Dimension einer Länge. Wir führen wieder als „reduzierten Weg“ $\sigma = \frac{s}{l}$ ein und erhalten $d\sigma = F(\vartheta) d\vartheta$.

Setzen wir $\int_0^\vartheta F(\vartheta) d\vartheta = S(\vartheta)$, dann wird, wenn wir für $\vartheta = 0$, $\sigma = 0$ ansetzen:

$$\sigma = S(\vartheta) \quad (12)$$

der zur reduzierten Zeit ϑ zurückgelegte reduzierte Weg σ .

B. Die Grenzgeschwindigkeit von Kugeln.

§ 11. Als erste Frage wollen wir die nach der Grenzgeschwindigkeit behandeln, der eine gegebene Kugel in einer gegebenen Flüssigkeit unter dem Einfluß einer konstanten Kraft P zustrebt.

Diese Geschwindigkeit wird erreicht, wenn der Widerstand gleich der wirkenden Kraft ist, also wenn $P = w_c Z$ oder $\Pi = \frac{P}{w_c} = Z$ ist.

Da der charakteristische Widerstand w_c der betrachteten Flüssigkeit bekannt (Werte von w_c für einige Flüssigkeiten siehe Tabelle II), ebenso die Kraft P gegeben ist, so entnimmt man den entsprechenden Wert des Grenzwertes $\Re_g$ der reduzierten Geschwindigkeit $\Re$ entweder durch Interpolation einer Tabelle (z. B. Tabelle I) oder $\lg \Re_g$ als Abszisse einer Kurve wie Fig. 4, die zur Ordinate $\lg \frac{P}{w_c} = \lg \Pi = \lg Z$ gehört. Aus $\Re_g$ ergibt sich durch Multiplikation mit dem ebenfalls bekannten $v_c = \frac{v}{a}$ die Grenzgeschwindigkeit $v_g = v_c \Re_g$.

§ 12. Als erstes Beispiel soll ausgerechnet werden, welche Geschwindigkeit eine Kugel von $a = 10$ cm annimmt, wenn sie mit einer Kraft $P = 1$ Kgw. durch Wasser von 0° geschleppt wird. Es ist hier $P = 9,81 \cdot 10^5$ Dyn., aus Tabelle II entnehmen wir den Wert von $w_c = 5,38 \cdot 10^{-4}$ Dyn., daher wird $\Pi = 1,82 \cdot 10^9$ und aus Fig. 4 ergibt sich für $Z = \Pi$, $\Re_g = 6,15 \cdot 10^4$.

Da nach Tabelle II $v_c = \frac{v}{a} = 18 \cdot 10^{-4}$ wird, so ergibt sich das Gesuchte $v_g = v_c \Re_g = 111$ cel. = 1,11 m/sec.

§ 13. Als zweites Beispiel soll die Abhängigkeit der Fallgeschwindigkeit der Regentropfen von ihrem Radius ermittelt werden, und zwar für Luft von 18° C und $p = 740$ mm. Für diese Werte von Druck und Temperatur wird $\nu = 0,153$ und $w_c = 43,4 \cdot 10^{-6}$ Dyn. Zur Berechnung gehen wir folgendermaßen vor: Für eine Anzahl von Tropfenradien, Tabelle III, Zeile 1, wird das Tropfengewicht P berechnet, Zeile 2; daraus das reduzierte Gewicht Π (3. Zeile). Aus der Tabelle oder Kurve für Z entnehmen wir die zu Π gehörigen Werte von $\Re_g$ (4. Zeile), durch Multiplikation mit v_c ergibt sich dann $v_g = v_c \Re_g$ (6. Zeile).

Um zu prüfen, wie die gefundenen Zahlen mit der Erfahrung stimmen, sind in Fig. 5 die berechneten Werte von v_g eingetragen und durch einen Kurvenzug verbunden. Gleichzeitig sind durch kleine Kreise die Messungen der Regentropfengeschwindigkeit von W. Schmidt¹⁾, die sich auf einen Druck von 740 mm und eine mittlere Temperatur von 18° C beziehen, eingetragen. Wie man sieht, stimmen die berechneten Werte über alle Erwartung gut bis etwa zu einem Tropfenradius von 0,4 mm; für größere Radien tritt eine systematische Abweichung ein, die ganz offenbar mit der Deformation der fallenden Regentropfen durch die Druckkräfte der Luft zusammenhängt. Es ist dies etwa auch die

Tabelle III.

Luft bei 18° C und 740 mm; $\rho = 118 \cdot 10^{-5}$; $\mu = 1,81 \cdot 10^{-4}$; $\nu = \frac{\mu}{\rho} = 1,53 \cdot 10^{-1}$;
 $w_c = \frac{\pi}{2} \frac{\mu^2}{\rho} = 43,4 \cdot 10^{-6}$.

a	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
P in Dyn	$4,19 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-1}$	$2,68 \cdot 10^{-1}$	$5,23 \cdot 10^{-1}$	$9,05 \cdot 10^{-1}$	2,14	4,19	7,24	$1,15 \cdot 10$	$1,72 \cdot 10$
$\Pi = \frac{P}{w_c}$	$9,66 \cdot 10$	$7,72 \cdot 10^2$	$2,60 \cdot 10^3$	$6,18 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^4$	$2,09 \cdot 10^4$	$4,93 \cdot 10^4$	$9,66 \cdot 10^4$	$1,67 \cdot 10^5$	$2,65 \cdot 10^5$	$3,96 \cdot 10^5$
$\Re_g$	4,60	22,5	51,0	90,0	$1,35 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^2$	$6,05 \cdot 10^2$	$7,75 \cdot 10^2$	$9,7 \cdot 10^2$
$v_c = \frac{v}{a}$	15,3	7,65	5,1	3,82	3,06	2,55	1,91	1,53	1,27	1,09	0,956
$v_g = v_c \cdot \Re_g$	70,4	172	260	344	413	485	593	689	768	845	927

1) Wiener Ber. 188, 71, 1909.

Tabelle IV.

$\Re$	1	10	10^2	10^3	$2,5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4	$2,5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	10^5
$\operatorname{tg} \beta$	0,847	0,694	0,602	0,538	0,500	0,455	0,467	0,500	0,538	0,685
$2 \operatorname{tg} \beta - 1$	0,694	0,388	0,204	0,076	0,000	-0,090	-0,066	0,000	0,076	0,370
$1 - \operatorname{tg} \beta$	0,153	0,306	0,398	0,462	0,500	0,545	0,533	0,500	0,462	0,315

Tropfengröße, bei der man, wenn man die Tropfengröße nach der Wiesnerschen Filtrierpapier-Methode bestimmen will, eine Korrektur

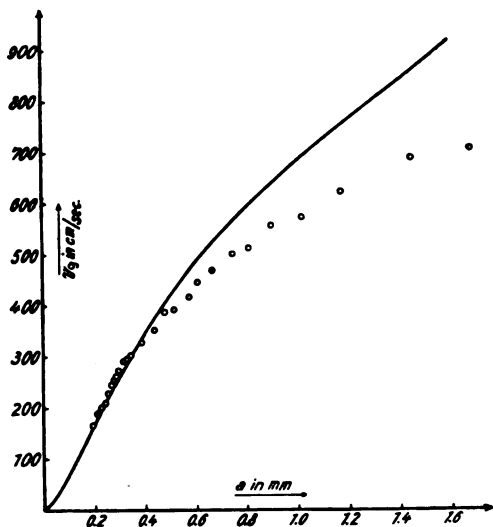


Fig. 5.

für die Fallgeschwindigkeit anbringen muß, wenn das Papier mit Tropfen geeicht wird, die nur eine kleine Geschwindigkeit besitzen.

Nimmt man an, daß ein Regentropfen zu einem abgeplatteten Rotationsellipsoid wird und ferner, daß der Luftwiderstand eines wenig abgeplatteten Rotationsellipsoides ungefähr so groß ist, wie der einer Kugel von gleichem Querschnitt, so läßt sich leicht abschätzen, wie stark die Abplattung eines Regentropfens sein müßte, um die Abweichung der berechneten Werte v_g von den gemessenen zu erklären.

Eine einfache Rechnung ergibt für Tropfen, die undeformiert 1 mm (2 mm) Durchmesser haben, in deformiertem Zustand einen Horizontaldurchmesser von 1,07 mm (2,40 mm) und einen Vertikaldurchmesser von 0,86 mm (1,39 mm) also durchaus plausible Werte.

§ 14. Als drittes Beispiel soll ermittelt werden, welchen Einfluß die Temperatur des widerstehenden Mittels (bei Gasen auch der Druck) auf die Größe der Grenzgeschwindigkeit hat. Wir gehen von der Gleichung aus

$$\ln \Pi = \ln P - \ln w_c = \ln Z.$$

Differenzieren wir diese Gleichung, so ergibt sich

$$-d \ln w_c = \frac{d \ln Z}{d \ln \Re} \cdot d \ln \Re. \quad (13)$$

Bezeichnen wir $\frac{d \ln \Re}{d \ln Z} = \operatorname{tg} \beta$, so ergibt sich, da $d \ln w_c = 2 d \ln \mu - d \ln \rho$ und $d \ln \Re = d \ln v - d \ln \mu + d \ln \rho$ ist aus (13):

$$\frac{dv}{v} = -\frac{d\mu}{\mu} (2 \operatorname{tg} \beta - 1) - \frac{d\rho}{\rho} (1 - \operatorname{tg} \beta). \quad (14)$$

Die Werte von $\operatorname{tg} \beta$ können unmittelbar aus Fig. 4 abgelesen werden und sind in Tabelle IV, ebenso wie die Koeffizienten $2 \operatorname{tg} \beta - 1$ und $1 - \operatorname{tg} \beta$ für verschiedene Werte von $\Re$ eingetragen.

Für Flüssigkeiten ist $\frac{d\rho}{\rho} = 0$, für Gase

$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{dp}{p} - \frac{dT}{T}$ zu setzen. Die innere Reibung von Flüssigkeiten nimmt erheblich mit steigender Temperatur ab (bei Wasser z. B. einige Prozente pro Grad), bei Gasen nimmt sie mit der Temperatur zu, aber beträchtlich weniger. Aus Gleichung (14) kann der Temperatur- und Druckeinfluß leicht berechnet werden. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse darauf hinzuweisen, daß der Koeffizient $2 \operatorname{tg} \beta - 1$ mit wachsendem $\Re$ zweimal sein Vorzeichen ändert. Für $\Re$ zwischen 10^3 und $5 \cdot 10^4$ ist er sehr klein, d. h. in diesem Geschwindigkeitsbereich ist der Widerstand unabhängig von kleinen Änderungen der Größe der inneren Reibung.

C. Bremsung bewegter Kugeln.

§ 15. Wir betrachten den Fall, daß einer Kugel in einer Flüssigkeit eine bestimmte Geschwindigkeit v_0 erteilt worden ist und fragen, wie wird die Kugel abgebremst, wenn sie bloß infolge ihrer Trägheit sich weiter bewegt.

Wir knüpfen an die Bewegungsgleichung (10) an. Da hier $P = 0$ ist, ist auch $\Pi = 0$ und die Gleichung nimmt die Form an:

$$d\vartheta = -\frac{d\Re}{Z}. \quad (15)$$

Wir fragen nach der reduzierten Zeit ϑ , die verfließt, bis die Anfangsgeschwindigkeit der Kugel von $\Re_0$ auf $\Re$ gesunken ist.

Tabelle V.

$$\text{Werte von } H(\Re) = \int_{0,1}^{\Re} \frac{d\Re}{Z}.$$

$\Re \cdot 10^{-n}$	=	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$n = -1$	$H(\Re) \cdot 10^4$	=	0	549	866	1083	1249	1383	1495	1591	1674
$n = 0$	$H(\Re) \cdot 10^4$	=	1747	2157	2373	2518	2625	2709	2778	2835	2884
$n = 1$	$H(\Re) \cdot 10^4$	=	2926	3167	3278	3347	3393	3428	3455	3476	3494
$n = 2$	$[H(\Re) - 0,3] \cdot 10^5$	=	5090	5831	6117	6280	6384	6455	6508	6549	6581
$n = 3$	$[H(\Re) - 0,36] \cdot 10^6$	=	6073	7323	7668	7883	8008	8089	8146	8187	8218
$n = 4$	$[H(\Re) - 0,368] \cdot 10^7$	=	2427	3427	3757	3924	4024	4092	4142	4180	4235

Durch Integration ergibt sich aus (15):

$$\vartheta = \int_{\Re}^{\Re_0} \frac{d\Re}{Z}. \quad (16)$$

Aus Gründen, welche weiter unten klar werden, wollen wir das Integral (16) in 2 Summanden trennen:

$$\vartheta = \int_{\Re}^{0,1} \frac{d\Re}{Z} + \int_{0,1}^{\Re_0} \frac{d\Re}{Z}; \quad (17)$$

dabei ist der Wert $\Re = 0,1$ als jener Wert von $\Re$ angenommen, unterhalb dessen das Stokessche Gesetz sicher gültig ist. Bezeichnen wir die Funktion $\int_{0,1}^{\Re} \frac{d\Re}{Z} \equiv H(\Re)$, so läßt sich (17) auch schreiben:

$$\vartheta = H(\Re_0) - H(\Re). \quad (18)$$

Wenn die Widerstandsfunktion $Z(\Re)$ empirisch gegeben ist, so läßt sich $H(\Re)$ durch numerische Integration ermitteln und in einer Kurve oder in Tabellenform darstellen. Tabelle V enthält einige Werte von $H(\Re)$ im Bereich $0,1 < \Re < 10^5$.

Für Werte von $\Re < 0,1$ läßt sich die Funktion $H(\Re)$ durch einen geschlossenen Ausdruck wiedergeben. Da in diesem Intervall das Stokessche Gesetz gilt, wird $Z(\Re) = 12 \Re$ und

$$H(\Re) = - \int_{12\Re}^{0,1} \frac{d\Re}{12\Re} = - \frac{1}{12} \ln \frac{1}{10\Re} = 0,192 \lg 10\Re; \quad (19)$$

da $\Re < 0,1$ ist $H(\Re)$ in diesem Intervall negativ.

Für $\Re = 10^{-1} \quad 10^{-2} \quad 10^{-3} \quad 10^{-n}$

wird $H(\Re) = 0 - 0,192 - 0,384 - 0,192(n-1)$.

Im Bereich des Stokesschen Gesetzes nähert sich $\Re$ asymptotisch in geometrischer Progression der Null.

Die Berechnung von ϑ in einem konkreten Fall geschieht nach Gleichung (18). Ist $\Re > 0,1$, so werden die beiden Werte $H(\Re_0)$ bzw. $H(\Re)$

einer Tabelle oder einer Kurve entnommen. Ist $\Re < 0,1$, so geschieht dies nach Gleichung

$$\vartheta = H(\Re_0) - 0,192 \lg 10 \Re. \quad (20)$$

§ 16. Um die Bremsstrecke zu finden, auf der die Abbremsung von $\Re_0$ auf $\Re$ stattfindet, gehen wir von der Gleichung aus:

$$\Re = \frac{v}{v_c} = \frac{1}{v_c} \frac{ds}{dt} = \frac{1}{v_c \tau} \cdot \frac{ds}{d\vartheta} = \frac{d\sigma}{d\vartheta}.$$

Es ist daher $d\sigma = \Re d\vartheta$ und wir erhalten die reduzierte Bremsstrecke:

$$\sigma = \int_0^{\vartheta} \Re d\vartheta. \quad (21)$$

Dieses Integral ist durch die schief gestrichelte Fläche $O'abc$ in Fig. 6 dargestellt. Wie man

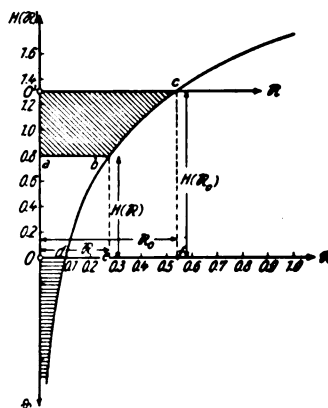


Fig. 6.

aus dieser Figur unmittelbar ablesen kann, ist $O'abc = O'Oefc - aOeb - defcb + deb$ oder

$$\sigma = O'abc = \Re_0 H(\Re_0) - \Re H(\Re) - \int_{0,1}^{\Re_0} H(\Re) d\Re + \int_{0,1}^{\Re} H(\Re) d\Re; \quad (22)$$

Zu der gleichen Formel führt die partielle Integration von (21).

Bezeichnen wir das Integral $\int_{0,1}^{\Re} H(\Re) d\Re = K(\Re)$,

so können wir auch schreiben:

$$\sigma = \mathfrak{R}_0 H(\mathfrak{R}_0) - \mathfrak{R} H(\mathfrak{R}) - K(\mathfrak{R}_0) + K(\mathfrak{R}) \\ = [\mathfrak{R} H(\mathfrak{R}) - K(\mathfrak{R})]_{\mathfrak{R}_0}^{\mathfrak{R}}. \quad (23)$$

Die Funktion $K(\mathfrak{R})$ findet man durch abermalige numerische Integration. Werte davon sind in Tab. VI angegeben. Um die reduzierte Strecke σ_∞ zu finden, auf der die Kugel ihre gesamte kinetische Energie verliert, stellen wir σ_∞ als Summe von $\sigma_{0,1}$ und σ' dar:

$$\sigma_\infty = \sigma_{0,1} + \sigma'. \quad (24)$$

Mit $\sigma_{0,1}$ ist dabei jene Strecke bezeichnet, auf der die Geschwindigkeit $\mathfrak{R}_0$ bis auf den Wert 0,1 abgebremst ist. Ihre Größe ist gegeben durch die Fläche $O' O d b c$ in Fig. 6. Aus Gl. (23) ergibt sich, unter Berücksichtigung, daß seiner Definition entsprechend $H(0,1) = 0$ und $K(0,1) = 0$ ist,

$$\sigma_{0,1} = \mathfrak{R}_0 H(\mathfrak{R}_0) - K(\mathfrak{R}_0). \quad (25)$$

Die Strecke σ' ist jene, die die Kugel dann noch zurücklegen muß, bis $\mathfrak{R} = 0$ geworden ist; ihre Größe ist durch die in Fig. 6 horizontal schraffierte, bis ins Unendliche reichende Fläche zwischen der ϑ -Achse und der Kurve $H(\mathfrak{R})$ dargestellt. Es ist daher

$$\sigma' = \int_{H(\mathfrak{R}_0)}^{\infty} \mathfrak{R} d\vartheta. \quad (26)$$

Nun ist aber aus Gl. (19), mit Rücksicht auf (18), zu ersehen, daß in diesem Bereich $\mathfrak{R}$ dargestellt werden kann durch:

$$\mathfrak{R} = \frac{1}{10} e^{-12(\vartheta - H(\mathfrak{R}_0))}.$$

Setzt man diesen Wert in (26) ein, so wird:

$$\sigma' = \frac{1}{120} = 8,33 \times 10^{-3}. \quad (27)$$

Die gesamte reduzierte Strecke ist daher nach (24), unter Rücksicht auf (25):

$$\sigma_\infty = \sigma_{0,1} + \sigma' = \mathfrak{R}_0 H(\mathfrak{R}_0) - K(\mathfrak{R}_0) + 8,33 \times 10^{-3}. \quad (28)$$

Wir gelangen so zu dem Satz, daß die reduzierte Bremsstrecke nur abhängt von $\mathfrak{R}_0$ und unabhängig ist von der Beschaffenheit des Mediums sowie der Masse und Größe der Kugel.

Es ergeben sich folgende Werte für verschiedene:

$$\begin{array}{ccccccc} \mathfrak{R}_0 = 10^{-1} & 1 & 10^1 & 10^2 & 10^3 & 10^4 & 10^5 \\ \sigma_\infty = 0,0083 & 0,075 & 0,50 & 2,39 & 6,70 & 12,1 & 16,8 \end{array}$$

Die wirkliche Bremsstrecke s_∞ berechnet sich nach der Definition von σ in § 10 zu:

$$s_\infty = \sigma_\infty \cdot l = \frac{8}{3} \frac{\rho'}{\rho} \cdot a \sigma_\infty; \quad (29)$$

sie ist also proportional dem Kugelradius, hängt nur vom Verhältnis der Dichte der Kugel zur

Tabelle VI.

Werte von $K(\mathfrak{R}) = \int_{0,1}^{\mathfrak{R}} H(\mathfrak{R}) d\mathfrak{R}$.

$\mathfrak{R} \cdot 10^{-n} =$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$n = 1$	0,0000	0,0031	0,0103	0,0201	0,0318	0,0450	0,0594	0,0748	0,0912	0,1083
$n = 0$	0,1083	0,3071	0,5343	0,7792	1,0307	1,3039	1,5787	1,8597	2,1457	2,4362
$n = 1$	2,436	5,498	8,727	12,041	15,411	18,821	22,261	25,726	29,211	32,712
$n = 2$	32,712	68,247	104,237	140,437	176,772	213,204	249,689	286,220	322,787	359,381
$n = 3$	359,381	726,241	1093,751	1461,551	1829,511	2197,571	2565,701	2933,871	3302,071	3670,301
$n = 4$	3670,301	7353,2611	11036,697	14720,452	18404,516	22088,574	25772,699	29456,860	33141,055	36825,547

Dichte der Flüssigkeit, nicht aber von der Zähigkeit der Flüssigkeit ab. Natürlich darf man bei dieser Aussage nicht außer acht lassen, daß die Bremsstrecke nicht auf die wirkliche Anfangsgeschwindigkeit v_0 sondern auf die reduzierte Anfangsgeschwindigkeit $\mathfrak{R}_0$ bezogen wird.

Fig. 7 stellt die Bremskurve der Kugel vor, die für alle Kugelmassen, Kugelgrößen und alle Medien gültig ist. Sie stellt den Logarithmus der

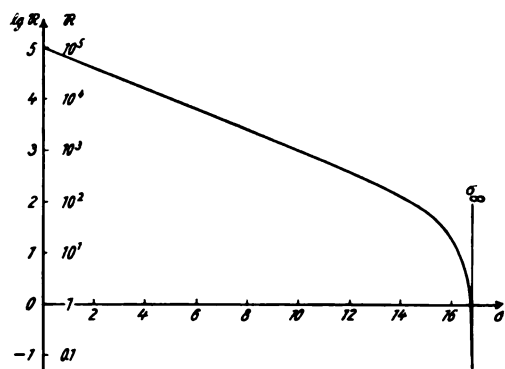


Fig. 7.

jeweils reduzierten Geschwindigkeit $\mathfrak{R}$ als Funktion des zurückgelegten reduzierten Weges σ dar.

Wie man aus der Figur sieht, ist die Kurve $\lg \mathfrak{R} = f(\sigma)$ im Anfang ziemlich geradlinig. Wir lesen die Gleichung dieser Geraden aus der Kurve ab als:

$$\lg \mathfrak{R} = \lg \mathfrak{R}_0 - 0,20 \sigma. \quad (30)$$

Durch Multiplikation mit 2,30 erhalten wir natürliche Logarithmen und daraus:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0 e^{-0,46 \sigma}. \quad (31)$$

Nimmt man an, daß der Flüssigkeitswiderstand proportional v^2 ist, daß also $W = c \cdot a^2 \pi \frac{\rho v^2}{2}$

gesetzt werden kann, wo c konstant ist, dann kann man in bekannter Weise die Gleichung berechnen, die Geschwindigkeit und Weg verbindet. Sie lautet:

$$v = v_0 e^{-c \sigma}, \quad (32)$$

wenn σ die reduzierte Weglänge bezeichnet. Aus dem Vergleich von (31) und (32) ergibt sich der Wert von $c = 0,46$ im Intervall $\mathfrak{R} = 10^5$ bis 10^3 . Dies stimmt nun mit Tab. I, aus der zu ersehen ist, daß c in diesem Bereich ziemlich konstant ist und etwa nur zwischen 0,40 und 0,49 schwankt. Es ist diese Übereinstimmung natürlich nur als eine erwünschte Kontrolle der numerischen Rechnung zu betrachten, da diese ja auf den empirischen Werten von c aufgebaut ist.

§ 17. Ein Beispiel möge wieder zur Erläuterung und Veranschaulichung dienen. Eine

Kegelkugel von der Dichte $\rho' = 1 \text{ g/cm}^3$ und einem Durchmesser von $2a = 20 \text{ cm}$, falle senkrecht auf eine Wasseroberfläche (20° C) und habe unter der Wasseroberfläche noch eine Geschwindigkeit $v_0 = 100 \text{ cel} = 1,00 \text{ m/sec}$.

$$\text{Für diese Kugel wird } v_c = \frac{v}{a} = \frac{0,01}{10} = 10^{-3} \text{ cel}$$

$$\text{und daher } \mathfrak{R}_0 = \frac{v_0}{v_c} = 10^5; \text{ ferner wird } l = \frac{8}{3} \frac{\rho'}{\rho} a$$

$$= 26,7 \text{ cm und } \tau = \frac{8}{3} \rho' \frac{a^2}{\mu} = 2,67 \times 10^4 \text{ sec.}$$

Wir fragen nach der Zeit, die vergeht, bis die Kugel auf eine Geschwindigkeit $v_n = \frac{v_0}{n}$ (für $n = 10, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5, 10^6$) abgebremst ist und nach dem Weg, der dabei zurückgelegt wird, sowie nach der Gesamtstrecke, auf der die Kugel ihre ganze kinetische Energie verloren hat.

Die Werte der reduzierten Zeiten finden wir nach Gleichung (18) direkt aus Tabelle V, wenn wir $\mathfrak{R}_0 = 10^5$ setzen; ebenso die reduzierten Wege σ nach Gleichung (23) aus Tabelle V und VI. Durch Multiplikation von ϑ mit $\tau = 2,67 \cdot 10^4 \text{ sec}$ und von σ mit $l = 26,7 \text{ cm}$ erhalten wir die wirklichen Zeiten in Sekunden und die Wege in Zentimetern.

In Tabelle VII sind die so berechneten Werte zusammengestellt; die gesamte Bremsstrecke $s_\infty = \sigma_\infty \cdot l$ berechnet sich nach Gleichung (24), (25) und (27) zu $s_\infty = 449 \text{ cm}$.

Tabelle VII.

$\mathfrak{R}$	ϑ	t in sec	σ	s in cm
10^5	0,000000	0,00	0,000	0
10^4	0,000181	4,83	4,68	125
10^3	0,00235	62,8	10,11	270
10^2	0,0175	468,0	14,43	385
10^1	0,0758	2023	16,3	436
1	0,194	5175	16,7	447
0,1	0,368	9820	16,8	449
0	∞	∞	16,8	449

D. Fallbewegung von Kugeln.

§ 18. Wir wollen hier nur den einfachsten Fall behandeln, daß die Kugel von der Ruhe aus zu fallen beginnt. Wir berechnen zunächst die treibende Kraft P (Gewicht — Auftrieb); es ist $P = \frac{4}{3} a^3 (\rho' - \rho) \pi \cdot g$, wenn ρ' die mittlere Dichte der Kugel und ρ die Dichte der Flüssigkeit ist. Daraus ergibt sich die reduzierte Kraft $\Pi = \frac{P}{w_c}$, wobei $w_c = \frac{1}{2} \pi v^2 \rho$ der charakteristische Widerstand der Flüssigkeit ist. Es ist daher:

$$\Pi = \frac{8}{3} a^3 \left(\frac{\rho'}{\rho} - 1 \right) \frac{g}{v^2} = \frac{g l}{v_c^2} \left(1 - \frac{\rho}{\rho'} \right). \quad (33)$$

Haben wir Π gefunden, erhalten wir aus Tabelle I den Wert der reduzierten Grenzgeschwindigkeit $\Re_g$, dem die Kugel beim Fallen zustrebt.

Die reduzierte Zeit, die zur Erreichung einer Geschwindigkeit $\Re$ erforderlich ist, ergibt sich unmittelbar aus (11) zu:

$$\vartheta = \int_0^{\Re} \frac{d\Re}{\Pi - Z} = \vartheta(\Re, \Pi). \quad (34)$$

Um den reduzierten Weg zu finden, gehen wir von $d\sigma = \Re(\vartheta) d\vartheta$ aus und integrieren. Wir erhalten so:

$$\sigma = \int_0^{\vartheta} \Re(\vartheta) d\vartheta \quad (35)$$

und nach partieller Integration:

$$\begin{aligned} \sigma &= \left[\Re \vartheta \right]_0^{\vartheta} - \int_0^{\vartheta} \vartheta(\Re, \Pi) d\Re \\ &= \Re \vartheta(\Re, \Pi) - \int_0^{\Re} \vartheta(\Re, \Pi) d\Re. \end{aligned} \quad (36)$$

Wenn wir zur Abkürzung schreiben

$$G(\Re, \Pi) \equiv \int_0^{\Re} \vartheta(\Re, \Pi) d\Re$$

wird:

$$\sigma = \Re \vartheta(\Re, \Pi) - G(\Re, \Pi). \quad (37)$$

Gleichung (34) ergibt also die Beziehung zwischen reduzierter Geschwindigkeit $\Re$ und Zeit ϑ , Gleichung (37) die Beziehung zwischen reduziertem Weg σ und Geschwindigkeit $\Re$; somit lassen sich alle Fragen, die sich auf die Bewegung von Kugeln unter Einwirkung einer konstanten Kraft beziehen, beantworten.

In Tabelle VIII sind für 6 Werte von Π die zu bestimmten Werten von $\Re$ gehörigen Werte von $\vartheta(\Re, \Pi)$, $G(\Re, \Pi)$ und σ angegeben. Die 6 Werte von Π sind so gewählt, daß sie den Grenzgeschwindigkeiten $\Re_g = 1, 10, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ entsprechen. Die Werte von ϑ und σ bis zu Werten von $\Re = 0,9 \Re_g$ sind durch numerische Integration gewonnen. Für größere Werte von $\Re$ gestaltet sich die Berechnung einfacher und genauer, wenn man wie folgt vorgeht.

Wenn man sich die Kurve, die Z als Funktion von $\Re$ im Intervall 0 bis $\Re_g$ darstellt, zeichnet, so sieht man, daß ihr Verlauf im Intervall $\Re_n = 0,9 \Re_g$ bis $\Re_g$ praktisch linear verläuft. Bezeichnen wir die Tangente des Neigungswinkels, den die Kurve im Punkte $\Re_n$ mit der $\Re$ -Achse bildet, mit A , so läßt sich Z im besagten Intervall darstellen durch:

$$Z = Z_n + A(\Re - \Re_n), \quad (38)$$

Tabelle VIII.

$\Re/\Re_g$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	0,99	0,999
$\Pi_0 = 14,5$	$\vartheta(\Re, \Pi_0)$	0,0072	0,0150	0,0237	0,0337	0,0454	0,0596	0,0779	0,1034	0,1457	0,1890	0,2895	0,4338
$\Re_g = 1$	$G(\Re, \Pi_0)$	0,00035	0,00145	0,00335	0,00520	0,0101	0,0153	0,0221	0,0311	0,04338	0,0794	0,22585	0,36965
$A = 16$	σ	0,00037	0,00155	0,00376	0,00728	0,01260	0,02046	0,03243	0,05162	0,08775	0,12794	0,13928	0,2053
$\Pi_1 = 256$	$\vartheta(\Re, \Pi_1)$	0,0004	0,0083	0,0131	0,0184	0,0246	0,0320	0,0411	0,0535	0,0735	0,09332	0,13928	0,2053
$\Re_g = 10$	$G(\Re, \Pi_1)$	0,0002	0,008	0,0181	0,0341	0,0555	0,0836	0,1197	0,1669	0,2295	0,332	0,641	1,722
$A = 35,0$	σ	0,0002	0,0086	0,0212	0,0395	0,0675	0,1084	0,1680	0,2611	0,4320	0,6159	1,0641	0,5809
$\Pi_2 = 7,45 \cdot 10^3$	$\vartheta(\Re, \Pi_2)$	0,00136	0,0279	0,0432	0,0600	0,0789	0,1008	0,1276	0,1635	0,2195	0,27383	0,3998	0,5809
$\Re_g = 10^2$	$G(\Re, \Pi_2)$	0,0068	0,0277	0,0633	0,1148	0,1839	0,2734	0,3865	0,5305	0,7191	1,065	1,7605	4,792
$A = 127$	σ	0,0068	0,0281	0,0663	0,1352	0,2106	0,3314	0,5067	0,7775	1,2564	2,005	2,9894	0,009810
$\Pi_3 = 4,2 \cdot 10^5$	$\vartheta(\Re, \Pi_3)$	0,00024	0,00489	0,00749	0,01027	0,01337	0,01693	0,02132	0,02722	0,03679	0,046007	0,06738	0,09810
$\Re_g = 10^4$	$G(\Re, \Pi_3)$	0,012	0,049	0,111	0,200	0,318	0,469	0,660	0,902	1,218	1,9483	5,0321	8,0911
$A = 7,5 \cdot 10^2$	σ	0,012	0,0488	0,1137	0,2108	0,3505	0,5468	0,8324	1,2756	2,0931	2,9483	58,46	85,26
$\Pi_4 = 4,51 \cdot 10^7$	$\vartheta(\Re, \Pi_4)$	0,023	4,50	6,85	9,30	11,99	15,04	18,70	23,60	31,78	39,979	43,523	7,0203
$\Re_g = 10^4$	$G(\Re, \Pi_4)$	0,0112	0,0448	0,1016	0,1826	0,2889	0,4229	0,5909	0,8009	1,0719	2,5342	4,3523	106,065
$A = 8,65 \cdot 10^3$	σ	0,0111	0,0452	0,1039	0,1894	0,3106	0,4795	0,7181	1,0871	1,7883	2,5342	71,415	106,065
$\Pi_5 = 4,34 \cdot 10^7$	$\vartheta(\Re, \Pi_5)$	0,2315	4,685	7,17	9,86	12,86	16,37	20,72	26,605	36,915	47,315	54,555	8,90555
$\Re_g = 10^5$	$G(\Re, \Pi_5)$	0,0116	0,0466	0,1056	0,1908	0,3029	0,4489	0,6358	0,8689	1,1818	1,74055	5,4555	8,90555
$A = 6,65 \cdot 10^4$	σ	0,01155	0,04710	0,1095	0,2036	0,3401	0,5333	0,8146	1,2586	2,14055	3,10505	5,4555	8,90555

Tabelle IX.

Körper	Wassertropfen	Stahlkugel	Öltropfen	Steinkugel
Medium	Luft 18° C, 740 mm Hg		Wasser 20°	
v	0,153	0,153	0,01	0,01
w_c	$43,4 \cdot 10^{-6}$	$43,4 \cdot 10^{-6}$	$157 \cdot 10^{-6}$	$157 \cdot 10^{-6}$
a	0,05	0,05	0,05	5,0
$v_c = \frac{v}{a}$	3,06	3,06	0,2	0,002
V	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$5,24 \cdot 10^{-4}$	524
$\frac{q'}{V}$	1	7,8	0,9	2,5
$\frac{q}{V}$	$118 \cdot 10^{-5}$	$118 \cdot 10^{-5}$	1,0	1,0
$P = [(\frac{q'}{V} - \frac{q}{V}) V] g$	$5,14 \cdot 10^{-1}$	4,01	$5,14 \cdot 10^{-2}$	$7,71 \cdot 10^5$
$\Pi = \frac{P}{w_c}$	$1,184 \cdot 10^4$	$9,24 \cdot 10^4$	$3,27 \cdot 10^2$	$4,91 \cdot 10^9$
$\Re_g$	133	435	11,7	$1,08 \cdot 10^5$
$v_g = \Re_g \cdot v_c$ in cm/sec	407	1331	2,34	216
$l = \frac{8}{3} \frac{q'}{a} \left[l' = l \left(1 + \frac{1}{2} \frac{q'}{q} \right) \right]$	112,8	880	0,12 [0,187]	33,3 [40,0]
$\tau = \frac{l}{v_c} \left[\tau' = \tau \left(1 + \frac{1}{2} \frac{q'}{q} \right) \right]$	36,9	285	0,6 [0,935]	$1,667 \cdot 10^4$ [$1,999 \cdot 10^4$]
$t_{0,9}$ in sec	0,61	2,1	0,040 [0,062]	0,59 [0,70]
$t_{0,99}$ in sec	1,24	4,0	0,076 [0,12]	1,12 [1,34]
$t_{0,999}$ in sec	1,73	5,7	0,113 [0,18]	1,67 [2,0]
$s_{0,9}$ in cm	160	1700	0,06 [0,094]	72 [86]
$s_{0,99}$ in cm	380	4100	0,14 [0,22]	185 [220]
$s_{0,999}$ in cm	600	6600	0,23 [0,35]	300 [360]

wobei Z_n der Wert von Z für $\Re = \Re_n$ ist. Wir können nun die in dem Geschwindigkeitsintervall $\Re_n$ bis $\Re$ verstrichenen Zeiten ϑ' und durchlaufenen Wege σ' berechnen nach:

$$\vartheta' = \int_{\Re_n}^{\Re} \frac{d\Re}{\Pi - Z} \quad (39)$$

und

$$\sigma' = \int_0^{\vartheta'} \Re d\vartheta'. \quad (40)$$

Setzt man in diese Gleichung den Wert (38) für Z ein, so lassen sich ϑ' und σ' durch einfache Integration in geschlossener Form darstellen. Es wird:

$$\vartheta' = \frac{1}{A} \ln \frac{1 - \Re_n / \Re_g}{1 - \Re / \Re_g} \quad (41)$$

und

$$\sigma' = \frac{\Re_g}{A} \left[\ln \frac{1 - \Re_n / \Re_g}{1 - \Re / \Re_g} - (\Re / \Re_g - \Re_n / \Re_g) \right]. \quad (42)$$

Nach diesen Gleichungen sind die Werte von ϑ und σ in Tabelle VIII für Werte von $\Re / \Re_g = 0,95, 0,99$ und $0,999$ berechnet worden; Tabelle VIII enthält auch die Werte von A , die aus der Z -Kurve abgelesen sind.

§ 19. Als erstes Beispiel wollen wir die Fallbewegung von 4 verschiedenen Kugeln behandeln,

und zwar eines Regentropfens von $a = 0,05$ cm und einer gleich großen Stahlkugel, die beide in Luft von 20° C und $p = 740$ mm fallen; ferner eines Öltropfens gleicher Größe, der in Wasser von 20° C aufsteigt und schließlich eines kugelförmigen Steines von $a = 5$ cm, der in Wasser von 20° C untersinkt.

Gefragt ist nach der Grenzggeschwindigkeit v_g dieser 4 Kugeln, sowie nach den Zeiten $t_{0,9}, t_{0,99}, t_{0,999}$, die diese Kugeln benötigen, um die Geschwindigkeit von $0,9 v_g, 0,99 v_g, 0,999 v_g$ zu erreichen, und um die dabei zurückgelegten Wege $s_{0,9}, s_{0,99}, s_{0,999}$. Die Resultate der Rechnung sind in Tabelle IX zusammengestellt.

§ 20. Als zweites Beispiel soll die Fallbewegung dreier Kugeln berechnet werden, die dasselbe reduzierte Gewicht $\Pi = 4,2 \times 10^5$ besitzen, und zwar einer Korkkugel (I) und einer Stahlkugel (II), die in Luft fallen und einer Steinkugel (III), die in Wasser fällt.

Da auf alle drei Kugeln dasselbe Π wirkt, genügt ihre Bewegung derselben Differentialgleichung, d. h. alle reduzierten Größen sind für die drei Kugeln identisch. Wir können $\Re$ und σ als Funktion von ϑ direkt der Tabelle VIII entnehmen. Bezeichnen wir mit $\Re^* = \Pi \vartheta$ die reduzierte Geschwindigkeit beim Fall ohne Widerstand und analog mit $\sigma^* = \frac{\Pi}{2} \cdot \vartheta^2$ den

Tabelle X.

Kugel	I	II	III
Material	Kork, $\varrho' = 0,25$	Stahl, $\varrho' = 7,8$	Stein, $\varrho' = 2,5$
Medium	Luft, 18°C , 740 mm		Wasser 20°C
Π	$4,2 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$
w_c in Dyn	$4,34 \cdot 10^{-5}$	$4,34 \cdot 10^{-5}$	$15,7 \cdot 10^{-5}$
$P = \Pi \cdot w_c$ in Dyn	18,2	18,2	65,9
a in cm	0,259	0,0825	0,22
$l = \frac{8}{3} \frac{\varrho'}{\varrho} a$ in cm	146	1450	1,47 [1,76]
ν	0,153	0,153	0,01
$v_c = \frac{\nu}{a}$ in cm/sec	$5,91 \cdot 10^{-1}$	1,85	$4,55 \cdot 10^{-2}$
$\tau = \frac{l}{v_c}$ in sec	247	785	32,3 [38,8]

reduzierten Weg, dann können wir einfach berechnen, um wieviel die Geschwindigkeit $\mathfrak{R}$ und der zurückgelegte Weg σ zu einer bestimmten Zeit ϑ bei der Bewegung im widerstehenden Mittel hinter $\mathfrak{R}^*$ und σ^* zurückbleibt. Wir nennen $\mathfrak{R}^* - \mathfrak{R} \equiv \Delta \mathfrak{R}$ und $\sigma^* - \sigma \equiv \Delta \sigma$ und tragen die Werte von $\Delta \mathfrak{R}$ und $\Delta \sigma$ als Ordinaten zu ϑ als Abszissen auf; dann erhalten wir die beiden Kurven von Figur 8.

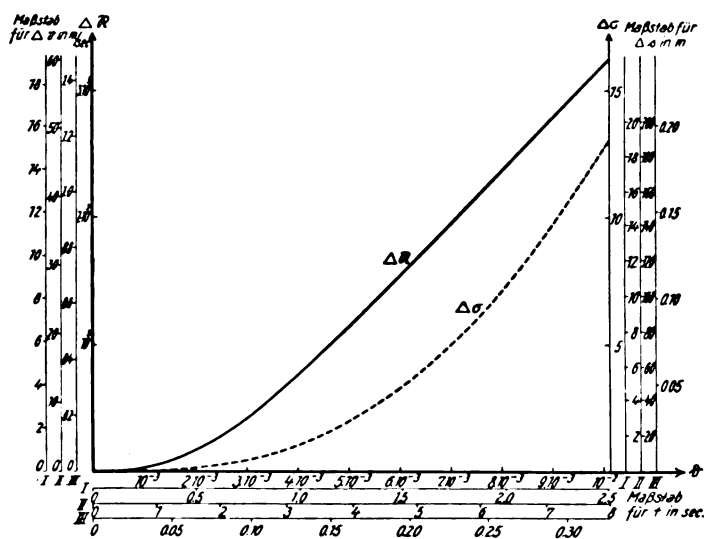


Fig. 8.

Wollen wir die wirklichen Größen t , v , s ermitteln, so brauchen wir nur für jede Kugel den ihr zugehörigen Maßstab zu verwenden und können dann die zusammengehörigen Werte von Zeit, Geschwindigkeit und Weg aus der Kurve ablesen. In Figur 8 sind unten die 3 Maßstäbe

für die Kugeln I, II und III, für die Zeit, links für die Geschwindigkeit und rechts für den Weg eingetragen. Der Maßstab für die Kugel III ist ohne Berücksichtigung der mitbewegten Flüssigkeit (siehe Abschnitt E) berechnet.

Um die Maßstabsfaktoren τ für die Zeit, l für den Weg und v_c für die Geschwindigkeit zu berechnen, gehen wir folgendermaßen vor. Zunächst entnehmen wir w_c für die beiden

Medien Luft und Wasser der Tabelle II, berechnen dann $P = \Pi \cdot w_c$ und aus P , unter Berücksichtigung von ϱ' und ϱ , den Radius a der betreffenden Kugel; dann ist $v_c = \frac{\nu}{a}$, $l = \frac{8}{3} \frac{\varrho'}{\varrho} a$ und $\tau = \frac{l}{v_c}$ gefunden. Die Werte dieser Größen für unsere drei Kugeln sind in Tabelle X eingetragen.

Um den Unterschied in der wirklichen Bewegung recht anschaulich hervortreten zu lassen, sind in Tabelle XI die Werte von ν und s für die drei Kugeln, für gleiche, wirkliche Zeiten berechnet, zusammengestellt.

E. Berücksichtigung der Mitbewegung der Flüssigkeit.

§ 21. Es muß nun noch auf einen Punkt aufmerksam gemacht werden, der bis jetzt in unseren Betrachtungen nicht berücksichtigt worden ist.

Wir sind von der Bewegungsgleichung $m \frac{dv}{dt} = P - W$ ausgegangen, in der m die Masse der bewegten Kugel bedeutet hat und haben dabei stillschweigend vorausgesetzt, daß die

Tabelle XI.

	Zeit in sec											
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	
Kugel I Kork in Luft, $a = 0,259$ cm	Freier Fall $v = g(1 - \epsilon)t$ in m/sec											
	Geschwindigkeit d. Kugel I v in m/sec											
	Freier Fall $s = \frac{g}{2}(1 - \epsilon)t^2$ in m											
	Weg der Kugel I s in m											
	0,0	4,91	9,81	14,7	19,6	24,5	29,4	39,2	49,1	58,9	68,7	
	0,0	4,02	5,47	5,82	5,88	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91	
	0,0	1,23	4,90	11,0	19,6	30,6	44,1	78,4	123	176	240	
	0,0	1,10	3,43	6,39	9,31	12,2	15,3	21,1	27,1	32,9	38,9	
Kugel II Stahl in Luft, $a = 0,0825$ cm	Freier Fall $v = g(1 - \epsilon)t$ in m/sec											
	Geschwindigkeit d. Kugel II v in m/sec											
	Freier Fall $s = \frac{g}{2}(1 - \epsilon)t^2$ in m											
	Weg der Kugel II s in m											
	0,0	4,91	9,81	14,7	19,6	24,5	29,4	39,2	49,1	58,9	68,7	
	0,0	4,81	8,88	12,1	14,3	15,9	16,8	17,8	18,3	18,4	18,5	
	0,0	1,23	4,90	11,0	19,6	30,6	44,1	78,4	123	176	240	
	0,0	1,23	3,77	9,57	16,4	23,9	31,5	47,6	67,4	85,6	104	
Kugel III Stein in Wasser Ohne Berücksichtigung der Mitbewegung der Flüssigkeit $a = 0,22$ cm	Freier Fall $v = g(1 - \epsilon)t$ in m/sec											
	Geschwindigkeit d. Kugel III v in m/sec											
	Freier Fall $s = \frac{g}{2}(1 - \epsilon)t^2$ in m											
	Weg der Kugel III s in m											
	0,0	0,095	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35				
	0,0	0,295	0,589	0,884	1,18	1,47	1,78	2,06				
	0,0	0,264	0,357	0,432	0,448	0,453	0,455	0,455				
	0,0	0,00735	0,0294	0,0662	0,118	0,184	0,267	0,360				
	0,0	0,00720	0,0232	0,0434	0,0662	0,0889	0,111	0,135				
Kugel III Stein in Wasser Mit Berücksichtigung der Mitbewegung der Flüssigkeit	Freier Fall $v = g \frac{1 - \epsilon}{1 + \frac{1}{2} \epsilon} t$ in m/sec											
	Geschwindigkeit d. Kugel III v in m/sec											
	Freier Fall $s = \frac{g}{2} \frac{1 - \epsilon}{1 + \frac{1}{2} \epsilon} t^2$ in m											
	Weg der Kugel III s in m											
	0,0	0,245	0,49	0,735	0,980	1,23	1,47	1,72				
	0,0	0,223	0,357	0,416	0,439	0,450	0,453	0,455				
	0,0	0,00613	0,0245	0,0551	0,0980	0,153	0,221	0,300				
	0,0	0,00572	0,0208	0,0396	0,0604	0,0836	0,106	0,128				

kinetische Energie der durch die Kugel in Bewegung versetzten Flüssigkeit gegenüber der kinetischen Energie der Kugel zu vernachlässigen ist, wie das z. B. meist bei der Bewegung in Luft der Fall ist.

Sehr häufig wird das aber nicht gestattet sein, und zwar immer dann, wenn der Dichtenunterschied zwischen Kugel und Medium nicht groß ist; in diesem Falle müßte auf die rechte Seite der Bewegungsgleichung noch ein Glied $-m' \frac{dv}{dt}$ angefügt werden, das die Größe des

Trägheitswiderstandes der mitbewegten Flüssigkeit angibt. Nimmt man dieses Glied auf die linke Seite, so kann das dann auch so gedeutet werden, daß die Kugel eine scheinbare Massenvergrößerung m' erfahren hat.

Die Schwierigkeit liegt nun darin, daß wir über die Größe von m' nichts aussagen können und daß diese Größe im allgemeinen auch von der Geschwindigkeit abhängig sein wird. Indes wird man doch der Wirklichkeit um einen Schritt näher kommen, wenn man m' als konstant ansieht und seine Größe abzuschätzen versucht.

Zu dieser Abschätzung bietet nun die Bewegung einer Kugel in einer reibungslosen Flüssigkeit die Handhabe. Wie oben im ersten Teil erwähnt ist, ist die kinetische Energie der mitbewegten Flüssigkeitsmasse in diesem Falle $\frac{1}{2} V \rho v^2$, während die kinetische Energie der Kugel $\frac{1}{2} V \rho' v^2$ ist. Es ist hier also $m' = \frac{V}{2} \rho$ und von der Geschwindigkeit unabhängig. Wir können daher schreiben:

$$m + m' = m \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\rho}{\rho'} \right) = m \left(1 + \frac{\varepsilon}{2} \right).$$

Wenn nun die Annahme zutrifft, was eigentlich bei nicht zu großer Reibung wahrscheinlich ist, daß auch bei der Bewegung in einer reibenden Flüssigkeit die mitbewegte Flüssigkeitsmasse von der Größenordnung $V \rho$ ist, so daß man schreiben kann, $m' = \zeta V \rho$, wo ζ nicht allzu stark von 1 abweicht, dann wird man eine Verbesserung der Bewegungsgleichung erhalten, wenn wir m ersetzen durch $m(1 + \zeta \varepsilon)$ und darin wie bei der reibungslosen Flüssigkeit $\zeta = \frac{1}{2}$ setzen.

Berücksichtigt man die Mitbewegung der Flüssigkeit, so ergibt sich z. B. für die Fallbewegung einer Kugel in einer reibungslosen

Flüssigkeit, die Beschleunigung zu $g \frac{1 - \varepsilon}{1 + \frac{1}{2} \varepsilon}$ statt $g(1 - \varepsilon)$, wie wir oben bei der Steinkugel angenommen hatten. Für $\rho' = 2,5$ und $\rho = 1$

$$\text{wird der Faktor } \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon}{2}} = \frac{5}{6}.$$

In unseren Rechnungen läßt sich die Berücksichtigung der mitbewegten Flüssigkeitsmasse in einfacher Weise durchführen. Da m in der reduzierten Gleichung nicht vorkommt, sondern nur in τ , genügt es, statt τ ein τ' einzuführen, welches definiert ist durch $\tau' = \tau(1 + \zeta \varepsilon)$ und mittelst dieses τ' von den reduzierten auf die wirklichen Zeiten überzugehen. Mit τ ändert sich gleichzeitig auch l , da diese Größen durch die Gleichung $l = v_c \tau$ verbunden sind. Es wird also auch statt l einzuführen sein $l' = l(1 + \zeta \varepsilon)$.

Um zu zeigen, wieviel die Berücksichtigung der mitbewegten Flüssigkeit ausgibt, sind in Tabelle IX und X für die Kugel III in Klammern auch die Werte von τ' und l' eingesetzt und in Tabelle XI Geschwindigkeiten und Wege sowohl ohne als auch mit Berücksichtigung der Mitbewegung der Flüssigkeit ausgerechnet.

F. Anwendung auf andere Körperformen.

§ 22. Wer den Überlegungen der vorangehenden Abschnitte gefolgt ist, wird leicht einsehen, daß sie sich unverändert auf Körper anderer Gestalt anwenden lassen, da sie nichts enthalten (abgesehen von den Werten für Z), was sich auf die Kugelgestalt bezieht.

Um diese Anwendungen durchzuführen, gehen wir folgendermaßen vor. Als empirische Grundlage wird benötigt die Darstellung der Widerstandskennziffer c der betreffenden Körperform als Funktion der Reynoldsschen Zahl; dabei setzen wir fest, daß die Reynoldssche Zahl defi-

niert sein soll durch $\Re = \frac{a \cdot v}{\nu}$, wobei $a = \sqrt{\frac{F}{\pi}}$

den Radius jenes Kreises bezeichnet, der flächengleich ist mit dem Hauptspant F des zu untersuchenden Körpers. Wir haben dann sofort die Widerstandsfunktion $Z = c \Re^2$ und können die in den Formeln auftretenden Funktionen G , H , K für eine Zahl von $\Re$ - und Π -Werten ausrechnen und eventuell durch Kurven darstellen. Die Formeln der vorangehenden Abschnitte behalten dieselbe Bedeutung und gestatten dann, die reduzierten Wege, Zeiten und Geschwindigkeiten zu ermitteln.

Handelt es sich um numerische Berechnung eines konkreten Einzelfalles, so ermitteln wir zunächst den charakteristischen Widerstand der

Flüssigkeit w_c , aus $w_c = \frac{\pi \cdot \mu^2}{2 \cdot \rho}$ und berechnen

die reduzierte Kraft $\Pi = \frac{P}{w_c}$; aus den für dieses

Π gültigen Tabellen oder Kurven entnehmen wir die zugeordneten Werte von $\Re$, ϑ und σ . Aus diesen Werten ergeben sich die wirklichen Geschwindigkeiten v , Zeiten t und Wege s durch Multiplikation mit v_c , τ , l , wobei diese Größen

genau so wie in den vorangehenden Abschnitten definiert sind, nämlich $v_c = \frac{v}{a}$, $\tau = \frac{2}{\pi} \frac{V \rho'}{a \mu}$, $l = 2 \frac{\rho'}{\rho} \frac{V}{a^2 \pi}$ wobei V das Volumen des Körpers bedeutet.

Nebenbei bemerkt, ist die Einführung der reduzierten Größen statt der wirklichen, identisch mit einer Änderung der verwendeten Maßeinheiten für Länge, Masse und Zeit; denn wählen wir statt 1 cm, 1 g, 1 sec, als Maßeinheiten, l cm, m g und τ sec, dann wird auch die Kräfteinheit $\frac{m l}{\tau^2} = \frac{\pi \mu^2}{2 \rho} = w_c$ Dyn und die Geschwindigkeits-Einheit $\frac{l}{\tau} = \frac{v}{a} = v_c$ cm/sec, so daß dieselben Beziehungen $s = l \sigma$, $t = \tau \cdot \vartheta$, $v = v_c \Re$, $P = w_c \Pi$ erhalten werden, die wir bei Aufstellung der Gleichungen verwendet haben.

G. Zusammenfassung.

§ 23. Im ersten Teil dieser Arbeit wird der Nachweis geführt, daß die von F. M. Exner gegebene, auf energetischen Überlegungen gegründete Ableitung einer Widerstandsformel, auf einem Trugschluß beruht.

Im zweiten Teil wird der Versuch gemacht, die Bewegung einer Kugel in einer reibenden Flüssigkeit, unter Einwirkung einer konstanten Kraft angenähert zu berechnen, auf Grund der Widerstandskennziffer, wie sie als Funktion der Reynoldsschen Zahl empirisch bestimmt worden ist. Angenähert ist die Berechnung in erster Linie deshalb, weil in Ermangelung einer besseren Annahme vorausgesetzt wird, daß der Widerstand, den die Kugel bei ungleichförmiger Bewegung in der Flüssigkeit erfährt, jeweils so groß ist, wie der Widerstand, den sie bei gleichförmiger Bewegung, bei derselben Geschwindigkeit erfahren würde. In welchen Fällen diese Annäherung eine genügend gute ist, in welchen Fällen sie zu größeren Fehlern führt, muß erst durch Versuche ermittelt werden.

Es wird ausgegangen von der Bewegungsgleichung der Kugel $m \frac{dv}{dt} = P - W$, wo P die treibende Kraft und $W = c a^2 \pi \frac{\rho v^2}{2}$ der Flüssigkeitswiderstand, der von $\Re$, dem Querschnitt der Kugel, der Dichte der Flüssigkeit und v abhängt. Diese Gleichung wird durch Einführung der „charakteristischen Geschwindigkeit“, der Kugel $v_c = \frac{v}{a} = \frac{\mu}{\rho a}$ und des „charakteristischen Widerstandes der Flüssigkeit“

$w_c = \frac{\pi \mu^2}{2 \rho}$ vereinfacht. w_c hängt nur von der inneren Reibung der Flüssigkeit und ihrer Dichte, v_c außerdem noch von der Größe der Kugel ab.

Die Reynoldssche Zahl $\Re = v/v_c$ wird als „reduzierte Geschwindigkeit“, d. h. als jene Zahl gedeutet, die angibt, um wievielfach größer die wirkliche Geschwindigkeit v der Kugel ist, als ihre charakteristische.

Ferner wird die „reduzierte Zeit“ τ und der „reduzierte Weg“ σ statt der wirklichen Zeit t und des wirklichen Weges s , dadurch eingeführt, daß $\vartheta = t/\tau$ und $\sigma = s/l$ gesetzt wird, wobei die neuen Zeit- und Wegeinheiten definiert sind durch $\tau = \frac{2 \rho'}{\pi \mu} \frac{V}{a}$ und $l = \frac{2 \rho'}{\pi \rho} \frac{V}{a^2}$ (V Kugelvolumen, ρ' Dichte des Kugelmateri als). Schließlich wird noch statt der treibenden Kraft P , die „reduzierte Kraft“ $\Pi = P/w_c$ und die Widerstandsfunktion $Z = c \cdot \Re^2$ eingeführt. Der Zweck dieser Einführungen ist, die Bewegungsgleichung so zu vereinfachen, daß nur mehr 1 Parameter und zwar Π auftritt. Die fünffach unendliche Mannigfaltigkeit aller Kugelprobleme wird so auf eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit reduziert.

Unter diesen Voraussetzungen nimmt die Bewegungsgleichung die Form an, $d\vartheta = \frac{d\Re}{\Pi - Z}$, wobei Π gegeben sein muß und Z als Funktion von $\Re$ aus Versuchen bekannt ist. Die numerische Integration dieser Gleichung liefert $\Re$ als Funktion von ϑ , so daß aus der zweiten Gleichung $d\sigma = \Re d\vartheta$ der Weg als Funktion der Zeit berechnet und damit alle Fragen beantwortet werden können, die sich auf die Bewegung der Kugel, unter Einfluß einer konstanten Kraft beziehen.

Sodann wird dazu übergegangen, eine Reihe von einfachen Fragen der Kugelbewegung zu behandeln.

Im Abschnitt B, § 11 wird allgemein die Berechnung der Grenzggeschwindigkeit, der eine Kugel unter Einfluß einer konstanten Kraft zustrebt, durchgeführt und in § 12 ein numerisches Beispiel gerechnet. Im § 13 wird die Geschwindigkeit der Regentropfen in Abhängigkeit von ihrem Radius berechnet und in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung befunden. § 14 behandelt den Einfluß der Temperatur des Mediums auf die Größe der Grenzggeschwindigkeit.

Der Abschnitt C befaßt sich mit der Abbremsung von Kugeln unter Einfluß des Flüssigkeitswiderstandes. Insbesondere wird im § 16 die endliche Bremsstrecke berechnet, auf der die

kinetische Energie der Kugel in unendlich langer Zeit auf Null absinkt.

Abschnitt D handelt von der Fallbewegung von Kugeln. Im § 18 werden die Formeln zur Berechnung von Zeit und Weg als Funktion der Geschwindigkeit gegeben und Tabellen zur Ausführung numerischer Rechnungen mitgeteilt. Im § 19 werden diese Formeln angewendet, um für 4 verschiedene Kugeln (Regentropfen $a = 0,05$ cm, Stahlkugel $a = 0,05$ cm, beide in Luft, ein Öltropfen in gleicher Größe in Wasser aufsteigend und eine Steinkugel $a = 5$ cm, welche in Wasser fällt) auszurechnen, welchen Weg sie zurücklegen müssen bzw. welche Zeit sie dazu brauchen, um die Grenzggeschwindigkeit bis auf 10% , 1% , $1/10\%$ zu erreichen. Im § 20 wird für drei verschiedene Kugeln (Kork, Stahl in Luft und Stein in Wasser) Geschwindigkeit und zurückgelegter Weg numerisch ausgerechnet und mit den betreffenden Größen beim freien Fall verglichen.

Abschnitt E bringt Überlegungen, die sich auf eine Korrektur beziehen, die für die mitbewegte Flüssigkeit angebracht werden muß.

Im Abschnitt F wird gezeigt, daß sich die Betrachtungen, die in dieser Abhandlung für die Kugel gegeben worden sind, unverändert auf andere Körperformen übertragen lassen, wenn nur deren Widerstandsfunktion empirisch gegeben ist.

Herrn L. Domorazek, der mich mit großer Geduld und Ausdauer bei der Durchführung der numerischen Rechnungen unterstützt hat, bin ich dafür zu herzlichem Danke verpflichtet.

Graz, Ostern 1930.

(Eingegangen 22. April 1930.)

Über den Atomabstand in Kristallen tetraedrischer Struktur.

Von K. F. Niessen.

Zusammenfassung.

Aus den von Goldschmidt publizierten Tabellen¹⁾ über Atomabstände in Kristallen geht hervor, daß Kristalle des Diamanttypus nahezu denselben Atomabstand besitzen wie die des Wurtzittypus, wenn hier die Elemente aus derselben Horizontalreihe des periodischen Systems entnommen sind wie dort. Jedoch steigt der Ab-

stand ein wenig in der Richtung vom Diamant zum Wurtzittypus. Diese Zunahme ist, verglichen mit den gewöhnlichen Abstandsdifferenzen in Ionengittern, sehr gering; er ist kaum merkbar, wenn es sich um Verbindungen von Elementen aus der dritten und fünften Reihe handelt, wird aber deutlicher bei größerer Asymmetrie, d. h. bei einem größeren horizontalen Abstand u von der vierten Spalte des periodischen Systems, und verläuft im großen Ganzen proportional u^2 . Es ist nun dieser eigenartige Verlauf des Atomabstandes, der in untenstehender Arbeit erklärt wird.

Der oben erwähnte Verlauf des Atomabstandes kann qualitativ, d. h. in seinem Vorzeichen und seiner Proportionalität mit u^2 erklärt werden, wenn wir für den Bau dieser Kristalle ein Bild benutzen, das schon mehrmals vom Verfasser¹⁾ angewandt wurde, vor allem um das tetraedrische Gitter als Atomgitter, nicht als Ionengitter verständlich zu machen.

Es wurde dabei im Anschluß an Grimm und Sommerfeld²⁾ angenommen, daß die Elemente bei der Bildung eines tetraedrischen Gitters alle ihre äußeren Elektronen abgeben. Sie stehen im periodischen System entweder in der vierten Spalte oder an beiden Seiten davon auf einem gleichen, horizontal gemessenen Abstand u . So ist z. B. für Diamant $u = 0$, für BeO $u = 2$ usw. Kommen die Elemente vor in der p_1 -ten und p_2 -ten Spalte, so haben wir immer

$$4 - p_1 = u = p_2 - 4$$

$$p_1 + p_2 = 8. \quad (1)$$

Überdies setzen wir immer voraus

$$p_1 < p_2.$$

Ein Element der einen Art ist tetraedrisch umgeben von vier Atomen der anderen Gattung und umgekehrt. Die nach Abgabe der äußeren Elektronen positiv zurückgebliebenen Atomreste (mit Ladung $+p_1e$, $+p_2e$) konnten mit jedem ihrer Nachbarn mittels zweier Elektronen gebunden werden. Letztere wurden wellenmechanisch verschmiert wie in einem Zweizentrenproblem. Das Auftreten scheinbar neutraler Atome beruhte dann hauptsächlich auf dem Umstand, daß im Zweizentrenproblem die Ladungswolke sich viel mehr um das stärker positiv geladene Zentrum wie um das schwächer positiv geladene anhäuft³⁾.

Den Atomabstand selber können wir noch nicht berechnen. Die Elemente sind nämlich zu Edeltgaskonfigurationen reduziert, deren Ab-

1) K. F. Niessen, Physik. Zeitschr. **29**, 132, 1928, weiterhin zitiert mit I.

2) H. Grimm und A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **36**, 36, 1926.

3) K. F. Niessen, Physik. Zeitschr. **29**, 52, 1928.

1) V. M. Goldschmidt, Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen (Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII), Oslo 1927.

stoßung wir nicht kennen, wiewohl sie prinzipiell nach der Heitler-Londonschen Methode anzunähern wären. Diese Achterschalen sind übrigens noch kontrahiert wegen der um p_1e und p_2e zu hohen Kernladung und überdies noch polarisiert. Die Polarisation ist wegen der vielen Nachbarn aus Symmetrieüberlegungen viel geringer als in einem einzelnen Molekül. Um den erwähnten Verlauf im Atombestand zu erklären, brauchen wir nur die Änderung in der Abstoßung der positiv geladenen Edelgaskonfigurationen zu betrachten, die herrührt von einer Änderung ihrer Gesamtladungen p_1e und p_2e , wenn statt $p_1 = p_2 = 4$ genommen wird

$$p_1 = 4 - u, \quad p_2 = 4 + u.$$

Die Kontraktion und die Polarisation wird dadurch auch beeinflusst, aber die Änderung in der Abstoßungskraft wird doch hauptsächlich bestimmt sein durch die Änderung (Verkleinerung) des Produkts ihrer Gesamtladungen p_1p_2 .

Aus diesem Grunde würde sich ein kleinerer Atomabstand bei größerem u erwarten lassen! Es fragt sich aber noch, wie die Anziehungskraft sich verhält, die von den hin- und herfliegenden Elektronen auf die positiven Atomreste ausgeübt wird. Es wird sich zeigen, daß letztere auch abnimmt und zwar stärker wie die Abstoßung, was dann den Zuwachs des Atomabstandes in der Richtung vom Diamant- zum Wurtzittypus erklärt.

In § 1 wird gezeigt, daß, wenn ein Elektron (Ladung $-e$) von zwei festen positiven Ladungen $+\frac{e}{2}$, $+\frac{e}{2}$ (die vorläufig nur mathematisch denkbar sind) angezogen wird, die Bindungskraft (= Anziehung durch das Elektron minus Abstoßung der Zentra) abnimmt, wenn die positiven Ladungen durch die positiven Ladungen $(\frac{1}{2} - p)e$ und $(\frac{1}{2} + p)e$ ersetzt werden.

Dabei wurde angenommen, daß die Zentra sich befinden auf Abstände von der Größenordnung der Atomabstände in Kristallgittern. Die Abnahme dieser Bindungskraft ist in erster Instanz dem Quadrat der Ladungsverschiebung proportional, also $(:) p^2$. In § 2 werden die Resultate von § 1 benutzt zur Erklärung der erwähnten Zunahme der Gitterabstände in Richtung vom Diamant- zum Wurtzittypus.

§ 1. Über die Bindungskraft eines speziellen Zweizentrenproblems (Anziehung durch das Elektron minus Abstoßung der Zentra).

Zur Untersuchung dieser Bindungskräfte betrachten wir zuerst ein Elektron, das von zwei positiv geladenen Zentren angezogen wird. Für

die Ladungen wählen wir in Übereinstimmung mit unserem früheren Bilde:

$$(\frac{1}{2} - p)e \text{ und } (\frac{1}{2} + p)e, \quad (2)$$

wo $p = 0$ dem symmetrischen (Diamant-) und $0 < p < \frac{1}{2}$ dem asymmetrischen (Wurtzit-)Typus entspricht. Damals verschmierten wir nämlich jedes Bindungselektron so, als ob es angezogen würde von den Ladungen

$$(p_1 - \gamma w_1)e \text{ und } (p_2 - \gamma w_2)e, \quad (3)$$

herrührend von zwei Atomresten, die jeder von sieben Elektronen abgeschirmt wurden. Die Wolken $-w_1e$ und $-w_2e$ sind die Teile, worin jedes Elektron verteilt werden konnte:

$$w_1 + w_2 = 1,$$

weil es sich im Grundzustand hauptsächlich in der Nähe der Kerne befindet. Bei gegebenem p_1 und p_2 und bekanntem Atomabstand wurden die Größen w_1 und w_2 bestimmt aus der Forderung, daß ein Elektron im Felde der Ladungen (3) so verschmiert wird, daß links und rechts von der Mittelebene, senkrecht auf der Verbindungslinie der Zentra, gerade wiederum $-w_1e$ und $-w_2e$ zu liegen kommt. So ergab sich ungefähr

$$w_1 = \frac{p_1}{8}, \quad w_2 = \frac{p_2}{8}$$

so daß (da jeder Atomrest von 4×2 Elektronen besucht wird) die Gesamtladung der wiederum eingehüllten Atomreste verschwand:

$$p_1 - 8w_1 = 0, \quad p_2 - 8w_2 = 0$$

und ein Atomgitter entsteht.

Die Ladungen (3) sind also angenähert $p_1e:8$ und $p_2e:8$ und können in die Form (2) geschrieben werden mit

$$p = \frac{u}{8}. \quad (4)$$

Wir betrachten nun die Anziehungskraft, welche vom Elektron wellenmechanisch auf zwei positive Punktladungen

$$\kappa_1e = (\kappa - p)e, \quad \kappa_2e = (\kappa + p)e \quad (5)$$

ausgeübt wird, wenn diese auf einen Abstand

$$2c = \varepsilon a_H$$

entfernt sind ($a_H = \hbar^2/4\pi^2me^2 =$ erster Bohrscher Radius im H -Atom). Wir brauchen den Zeitmittelwert dieser Kraft:

$$\overline{x \mathcal{R}_p},$$

der für beide Zentra gleich ist: denn sonst würde das Elektron nach dem Prinzip Aktion gleich Reaktion im Laufe der Zeit sich immer mehr in einer bestimmten Richtung entfernen. Nachher nehmen wir $\kappa = \frac{1}{2}$. Sind r_1 und r_2 die Abstände

des Elektrons von den Ladungen oder „Kernen“ (5), so führen wir elliptische Koordinaten ein mittels

$$\lambda = \frac{r_1 + r_2}{2c}, \quad \mu = \frac{r_1 - r_2}{2c}$$

und verstehen unter φ den Winkel zwischen der Ebene durch Elektron und beide Zentra mit einer festen Ebene durch die Kerne.

Bekanntlich gilt dann:

$$1 < \lambda < \infty \quad -1 < \mu < +1 \quad 0 < \varphi < 2\pi.$$

Als Schrödingerfunktion des Grundzustandes setzen wir in die Wellengleichung:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{\kappa_1 e^2}{r_1} + \frac{\kappa_2 e^2}{r_2} \right) \psi = 0$$

(nach Transformation auf elliptische Koordinaten) an:

$$\psi = \psi^\mu(\mu) \psi^\lambda(\lambda) = \frac{v_\epsilon^\mu(\mu) v_\epsilon^\lambda(\lambda)}{\sqrt{1 - \mu^2} \sqrt{\lambda^2 - 1}} \quad (6)$$

und finden für die Funktionen $v_\epsilon^\mu(\mu)$ und $v_\epsilon^\lambda(\lambda)$ die Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 v_\epsilon^\mu}{d\mu^2} + K_\epsilon^\mu v_\epsilon^\mu = 0 \quad (7)$$

$$\frac{d^2 v_\epsilon^\lambda}{d\lambda^2} + K_\epsilon^\lambda v_\epsilon^\lambda = 0 \quad (8)$$

mit den Abkürzungen:

$$K_\epsilon^\mu = \frac{1 + [-\kappa A_p(\epsilon) + 2p\epsilon\mu + \kappa\gamma_p(\epsilon)\mu^2](1 - \mu^2)}{(1 - \mu^2)^2} \quad (9)$$

$$K_\epsilon^\lambda = \frac{1 + [\kappa A_p(\epsilon) + 2\kappa\epsilon\lambda - \kappa\gamma_p(\epsilon)\lambda^2](\lambda^2 - 1)}{(\lambda^2 - 1)^2} \quad (10)$$

und den Grenzbedingungen:

$$\begin{aligned} v_\epsilon^\mu(+1) &= v_\epsilon^\mu(-1) = 0; \\ v_\epsilon^\lambda(1) &= v_\epsilon^\lambda(\infty) = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Hierin ist κA_p eine Separationskonstante und $\kappa\gamma_p$ hängt mit dem Eigenwert E folgendermaßen zusammen:

$$E = -\frac{4\kappa\gamma_p(\epsilon)}{\epsilon^2} \frac{e^2}{2a_H}. \quad (12)$$

In der alten Quantentheorie konnte man zur Berechnung der Bindungskraft zwei Wege einschlagen²⁾. Nach der einen Methode wurde

die zeitlich gemittelte Kraft ihrer Definition gemäß direkt als ein Raumintegral geschrieben, nach der anderen aus einem Variationsprozeß gefunden, wobei die Kerne langsam auseinander gebracht wurden und die Phasenintegrale nach Ehrenfests Adiabatenhypothese konstant blieben. Diese Integrale enthielten einige Parameter, worunter die Gesamtenergie κE_p des Elektrons; die genannte Invarianz gab die nötigen Relationen zwischen den Differentialquotienten dieser Parameter nach dem Kernabstand ϵa_H , um daraus mittels

$$\kappa \bar{R}_p(\epsilon) = \frac{1}{a_H} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \kappa E_p(\epsilon) \quad (13)$$

die Bindungskraft bestimmen zu können.

In der Wellenmechanik gibt es zwei analoge Wege. Da die Eigenfunktion des Zweizentrenproblems nicht in geschlossener Form bekannt ist, ist die direkte Methode nicht geeignet. Für die zweite haben wir das Eigenwertproblem beim Kernabstand ϵa_H zu vergleichen mit dem bei $(\epsilon + d\epsilon)a_H$. Statt der Adiabatenhypothese kommt hier die Forderung, daß die Eigenfunktionen endlich und eindeutig bleiben sollen. Beim vergrößerten Abstand lauten die Differentialgleichungen in erster Annäherung:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 v_{\epsilon+d\epsilon}^\mu}{d\mu^2} + K_{\epsilon+d\epsilon}^\mu v_{\epsilon+d\epsilon}^\mu &= - \left(\frac{\partial K_\epsilon^\mu}{\partial \epsilon} \right)_\epsilon d\epsilon \cdot v_{\epsilon+d\epsilon}^\mu \\ \frac{d^2 v_{\epsilon+d\epsilon}^\lambda}{d\lambda^2} + K_{\epsilon+d\epsilon}^\lambda v_{\epsilon+d\epsilon}^\lambda &= - \left(\frac{\partial K_\epsilon^\lambda}{\partial \epsilon} \right)_\epsilon d\epsilon \cdot v_{\epsilon+d\epsilon}^\lambda. \end{aligned}$$

Damit die Grenzbedingungen (11) auch für die Funktionen mit Parameter $\epsilon + d\epsilon$ gültig bleiben, müssen die Inhomogenitäten der Differentialgleichungen orthogonal stehen auf den Eigenfunktionen der homogenen Differentialgleichungen, die man erhält beim Nullsetzen der linken Glieder. Wir fordern also in erster Näherung:

$$\int_{-1}^{+1} \left(\frac{\partial K_\epsilon^\mu}{\partial \epsilon} \right)_\epsilon (v_\epsilon^\mu)^2 d\mu = 0 \quad (14)$$

$$\int_1^\infty \left(\frac{\partial K_\epsilon^\lambda}{\partial \epsilon} \right)_\epsilon (v_\epsilon^\lambda)^2 d\lambda = 0. \quad (15)$$

Schreibt man die Differentialquotienten mittels (9) und (10) aus, so liefern (14) und (15) zwei Relationen zwischen

$$\frac{\partial \kappa A_p}{\partial \epsilon} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \kappa \gamma_p}{\partial \epsilon},$$

woraus bei Elimination der ersten und Anwen-

1) I. S. 133.

2) K. F. Niessen, Zur Quantentheorie des Wasserstoffmoleküls, Diss., Utrecht 1922, Abschnitt III.

dung von (6)

$$\frac{\partial \kappa \gamma_p}{\partial \varepsilon} = \frac{\int_{-1}^{+1} \int_0^\infty (2p\mu + 2\kappa\lambda) \psi^2 d\lambda d\mu}{\int_{-1}^{+1} \int_0^\infty (\lambda^2 - \mu^2) \psi^2 d\lambda d\mu} = \frac{\int \frac{2p\mu + 2\kappa\lambda}{\lambda^2 - \mu^2} \psi^2 d\Omega}{\int \psi^2 d\Omega}.$$

Der letzte Übergang war möglich nach Multiplikation der vorigen Zähler und Nenner mit 2π , oder Integration nach φ von 0 bis 2π und nach Einführung des Raumelementes:

$$d\Omega = (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi.$$

Ersetzen wir κ und p durch die aus (5) folgenden Werte:

$$\kappa = \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2}, \quad p = \frac{\kappa_2 - \kappa_1}{2}, \quad (16)$$

so ergibt sich:

$$\frac{\partial \kappa \gamma_p}{\partial \varepsilon} = -\frac{\varepsilon a_H}{2\varepsilon^2} \frac{\int \left[\frac{-\kappa_1 \varepsilon^2}{c(\lambda + \mu)} + \frac{-\kappa_2 \varepsilon^2}{c(\lambda - \mu)} \right] \psi^2 d\Omega}{\int \psi^2 d\Omega} = -\frac{\varepsilon a_H}{2\varepsilon^2} \overline{\text{Pot. } E \rightarrow Z}, \quad (17)$$

wo $\overline{\text{Pot } E \rightarrow Z}$ die zeitlich gemittelte potentielle Energie des Elektrons in bezug auf die Zentra ist.

Mittels dieser Relation können wir zeigen, daß der Ansatz (13) für die Bindungskraft auch in der Wellenmechanik richtig ist. Er führt mit (12) und (17) und nachfolgenden Relation für den Zeitmittelwert der gesamten potentiellen Energie:

$$\overline{\text{Tot. Pot.}} = \overline{\text{Pot. } E \rightarrow Z} + \frac{\kappa_1 \kappa_2 \varepsilon^2}{\varepsilon a_H}$$

auf den Wert

$$\overline{\kappa \mathfrak{P}_p} = \frac{-\overline{\text{Tot. Pot.}} - 2 \overline{\text{Kin.}}}{\varepsilon a_H} + \frac{\kappa_1 \kappa_2 \varepsilon^2}{\varepsilon^2 a_H^2}.$$

Im Falle Coulombscher Kräfte gilt für eine stationäre Konfiguration sowohl nach der Wellenmechanik wie nach der klassischen Theorie für die Zeitmittelwerte der totalen potentiellen und der kinetischen Energie die Relation:

$$\overline{\text{Tot. Pot.}} = -2 \overline{\text{Kin.}}^1)$$

Die Konfiguration ist also stationär, wenn

$$\overline{\kappa \mathfrak{P}_p} = \frac{\kappa_1 \kappa_2 \varepsilon^2}{\varepsilon^2 a_H^2}$$

1) J. Frenkel, Einführung in die Wellenmechanik, S. 147 (nach Finkelstein).

ist, d. h. wenn die Bindungskraft die Abstoßung der Kerne gerade kompensiert. Diese Abschweifung möchte erlaubt sein, erstens um die Zuverlässigkeit des Ansatzes (13) für die Anziehungskraft zu beleuchten und zweitens um vertraut zu werden mit solchen Variationsprozessen, wie wir sie nachher noch für einen anderen Zweck benutzen werden.

Wir haben also für die gemittelte Anziehungskraft des Elektrons nach (13) und (12)

$$\overline{\kappa \mathfrak{P}_p}(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2}{2 a_H^2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(-\frac{4 \kappa \gamma_p(\varepsilon)}{\varepsilon^2} \right),$$

worin wir entwickeln

$$\kappa \gamma_p(\varepsilon) = \kappa \gamma_0(\varepsilon) + \frac{p^2}{2} \left(\frac{\partial^2 \kappa \gamma_p}{\partial p^2} \right)_{p=0},$$

weil man sofort einsehen kann, daß

$$\left(\frac{\partial \kappa \gamma_p}{\partial p} \right)_{p=0} = 0. \quad (18)$$

Die Gesamtenergie des Elektrons (und nach (12) ebensowenig $\kappa \gamma_p$) kann sich nicht ändern, wenn man statt der Zentra mit Ladungen $(\kappa + \delta)e$, $(\kappa - \delta)e$, wo $\delta \ll \kappa$, Zentra mit Ladungen $(\kappa - \delta)e$, $(\kappa + \delta)e$ nimmt, was ja auf eine bloße Vertauschung der Zentra hinausläuft. Diese Vertauschung könnte jedoch mittels eines Differentialquotienten $\partial/\partial p$ bei $p=0$ beschrieben werden. Die Gleichung (18) wurde übrigens auch aus den Wellengleichungen bewiesen¹⁾.

Daraus folgt sofort, daß die Änderung der Bindungskraft in erster Instanz mit p^2 , also nach (4) mit μ^2 proportional verläuft, wenn wir vom Diamanttypus zu entsprechenden Wurtzittypen übergehen. Ob die Bindung bei gegebenem Abstand und $\kappa = \frac{1}{2}$ größer oder kleiner wird, hängt ab vom Vorzeichen von:

$$\left. \frac{\partial^2 \kappa \mathfrak{P}_p}{\partial p^2} \right|_{p=0} = \frac{\varepsilon^2}{2 a_H^2} \frac{\partial^3}{\partial p^2 \partial \varepsilon} \left(-\frac{4 \kappa \gamma_p(\varepsilon)}{\varepsilon^2} \right) \Big|_{p=0}. \quad (19)$$

Bestimmen wir also zuerst $\partial^2 \kappa \gamma_p(\varepsilon) / \partial p^2$ für $p=0$. Wir denken uns dafür nicht ε , sondern p variiert von p zu $p + \delta$, ($\delta \ll p$), und entwickeln die Eigenfunktionen $\kappa v_{p+\delta}^\mu$, $\kappa v_{p+\delta}^\lambda$ der Differentialgleichungen (7) und (8) nach der Zunahme δ von p :

$$v_\mu = v_\mu^{(0)} + v_\mu^{(1)} \delta + v_\mu^{(2)} \delta^2$$

$$v_\lambda = v_\lambda^{(0)} + v_\lambda^{(1)} \delta + v_\lambda^{(2)} \delta^2$$

und gleichfalls die in (9) und (10) definierten

1) I. S. 136.

Größen K_μ und K_λ

$${}_x K_{p+\delta}^\mu = {}_x K_p^\mu + L_\mu \delta + M_\mu \delta^2$$

$${}_x K_{p+\delta}^\lambda = {}_x K_p^\lambda + L_\lambda \delta + M_\lambda \delta^2.$$

Tragen wir diese Entwicklungen in (7) und (8) ein, so müssen die Koeffizienten von δ^0 , δ , δ^2 verschwinden, was neben der Differentialgleichung (7) für $v_\mu^0 = v_p^\mu$ noch gibt:

$$\frac{d^2 v_\mu^{(1)}}{d\mu^2} + {}_x K_p^\mu v_\mu^{(1)} = -L_\mu v_\mu^{(0)} \quad (20)$$

$$\frac{d^2 v_\mu^{(2)}}{d\mu^2} + {}_x K_p^\mu v_\mu^{(2)} = -L_\mu v_\mu^{(1)} - M_\mu v_\mu^{(0)} \quad (21)$$

und analoge Gleichungen mit Index λ statt μ .

Eigentlich sollten alle $v_\mu^{(i)}$ und $v_\lambda^{(i)}$ noch die Parameter x und p tragen, welche wir zur Erinnerung nur den Größen K^μ und K^λ angehängt haben. Die hinzugekommenen Funktionen $v_\mu^{(1)}$ und $v_\mu^{(2)}$ sind denselben Grenzbedingungen unterworfen wie $v_\mu^0 = v_p^\mu$, denn auch ${}_x K_{p+\delta}^\mu$ sollte überall endlich und eindeutig sein. Letzteres ist nur garantiert, wenn:

$$\int_{-1}^{+1} L_\mu (v_\mu^0)^2 d\mu = 0 \quad (22)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial^2 {}_x A_p}{\partial p^2} \bigg|_{p=0} \cdot \int_{-1}^{+1} \frac{(v_\mu^0)^2}{1-\mu^2} d\mu + \frac{\partial^2 {}_x \gamma_p}{\partial p^2} \bigg|_{p=0} \cdot \int_{-1}^{+1} \frac{\mu^2}{1-\mu^2} (v_\mu^0)^2 d\mu = -2\varepsilon \int_{-1}^{+1} \frac{\mu}{1-\mu^2} \frac{d}{dp} (v_\mu^0)^2 \bigg|_{p=0} d\mu \\ \cdot \frac{\partial^2 {}_x A_p}{\partial p^2} \bigg|_{p=0} \cdot \int_1^\infty \frac{(v_\lambda^0)^2}{\lambda^2-1} d\lambda - \frac{\partial^2 {}_x \gamma_p}{\partial p^2} \bigg|_{p=0} \cdot \int_{p=0}^\infty \frac{\lambda^2}{\lambda^2-1} (v_\lambda^0)^2 d\lambda = 0, \end{aligned}$$

woraus sich nach Elimination von $\partial^2 A / \partial p^2$ ein Wert für $\partial^2 \gamma / \partial p^2$ bei $p=0$ ergibt.

Bestimmen wir noch mittels der auf S. 137, I, eingeführten Konstante P und der ungeraden Funktion $U(\mu)$ den Differentialquotienten:

$$\frac{dv_\mu^2}{dp} = -4\varepsilon v_\mu^2 [P + U(\mu)],$$

so erhält man schließlich nach Wiedereinführung von ψ_μ und ψ_λ (vgl. (6))

$$\frac{\partial^2 {}_x \gamma_p}{\partial p^2} \bigg|_{p=0} = 8\varepsilon^2 \frac{\int_{-1}^{+1} \mu U(\mu) \psi_\mu^2 d\mu}{\int_{-1}^{+1} (\mu^2 - C) \psi_\mu^2 d\mu}$$

mit der Abkürzung:

$$C = \int_1^\infty \lambda^2 \psi_\lambda^2 d\lambda : \int_1^\infty \psi_\lambda^2 d\lambda.$$

$$\int_{-1}^{+1} (L_\mu v_\mu^{(1)} v_\mu^{(0)} + M_\mu (v_\mu^0)^2) d\mu = 0, \quad (23)$$

d. h. wenn die rechten Glieder von (20) und (21) senkrecht stehen auf den Eigenfunktionen v_μ^0 der homogenen Gleichung, welche beim Nullsetzen der linken Glieder entsteht.

Analog gelten auch:

$$\int_1^\infty L_\lambda (v_\lambda^0)^2 d\lambda = 0 \quad (24)$$

$$\int_1^\infty (L_\lambda v_\lambda^{(1)} v_\lambda^{(0)} + M_\lambda (v_\lambda^0)^2) d\lambda = 0. \quad (25)$$

Die Größen L_μ , M_μ , L_λ , M_λ bestimmen sich sofort aus ${}_x K_p^\mu$ und ${}_x K_p^\lambda$ bei ein- oder zweimaliger Differentiation nach p . L_μ und L_λ enthalten also die ersten und M_μ und M_λ überdies noch die zweiten Ableitungen von ${}_x A_p$ und ${}_x \gamma_p$ nach p . Aus den Gleichungen (22) und (24) wurde früher¹⁾ gezeigt, daß

$$\frac{\partial {}_x A_p}{\partial p} \bigg|_{p=0} = 0, \quad \frac{\partial {}_x \gamma_p}{\partial p} \bigg|_{p=0} = 0.$$

Diese Glieder können wir also auch in M_μ und M_λ fortlassen, da es sich um die Berechnung handelte von $\partial^2 \gamma / \partial p^2$ bei $p=0$, so daß die Gleichungen (23) und (25) übergehen in:

Für die Auswertung der auftretenden Funktionen verweisen wir auf I, S. 139 und finden hier auf analoge Weise:

$$\frac{\partial^2 {}_x \gamma_p}{\partial p^2} \bigg|_{p=0} = \frac{4\varepsilon^2 \int_0^1 \mu e^{A\left(\frac{\varepsilon}{2}\right)\mu^4} \int_0^\mu \frac{e^{A\left(\frac{\varepsilon}{2}\right)(1-\mu^4)} - 1}{1-\mu^2} d\mu d\mu}{A\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) \int_0^1 (C - \mu^2) e^{A\left(\frac{\varepsilon}{2}\right)\mu^4} d\mu}$$

wo auch für C die l. c. gefundene Annäherung gilt (C heißt dort K). ($A(\varepsilon)$ ist die von Burrau²⁾ numerisch berechnete Funktion, die in unserer Schreibweise ${}_1 A_0(\varepsilon)$ heißen könnte. Wir fanden

1) I. S. 136.

2) O. Burrau, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. VII, 14, 1927.

so für

$$\varepsilon = 4, 2, 0$$

$$\left. \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial^2 \gamma_p(\varepsilon)}{\partial p^2} \right|_{p=0} = 1,47; 0,55; \text{ bzw. } 0.$$

Der letzte Wert hängt mit dem Umstande zusammen, daß beim Zusammenfallen der Ladungen $(\frac{1}{2} - p)e$ und $(\frac{1}{2} + p)e$ der Eigenwert mit demjenigen im Grundzustand des H -Atoms identisch wird; $E = -e^2/2a_H$, also $\gamma_p(\varepsilon) = \varepsilon^2/4$ ($\varepsilon \rightarrow 0$) also unabhängig von p . Ziehen wir eine Kurve mit ε als Abszisse durch die drei gefundenen Punkte, so gibt die Tangente der Differentialquotienten nach ε die Werte:

für $\varepsilon = 4$, bzw. 2

$$\left. \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial^2 \gamma_p}{\partial p^2} \right) \right|_{p=0} = 0,52, \text{ bzw. } 0,40 \quad (26)$$

und dann nach (19)

$$\left. \frac{\partial \gamma_p}{\partial p} \right|_{p=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 \gamma_p}{\partial p^2} \right|_{p=0} = -1,04 \frac{e^2}{a_H^2} \text{ bzw. } -0,80 \frac{e^2}{a_H^2}$$

Handelte es sich also (was vorläufig nur mathematisch denkbar ist) um zwei positive Ladungen $e/2$ und $e/2$ im Abstand εa_H voneinander, und ein Elektron, das sich wellenmechanisch zwischen den festgedachten Zentren hin und her bewegt, so wird die durch das Elektron auf die „Kerne“ ausgeübte Anziehungskraft (zeitlich gemittelt und positiv wenn innwärts gerichtet) kleiner, wenn die Ladungen $\frac{e}{2}$ und $\frac{e}{2}$ durch $(\frac{1}{2} - p)e$ und $(\frac{1}{2} + p)e$ ersetzt werden (wenigstens für die angegebenen Werte von ε).

Die Abstoßungskraft der Zentra verkleinert sich dabei von:

$$\frac{1}{4} \frac{e^2}{\varepsilon^2 a_H^2} \text{ auf } \frac{1-4p^2}{4} \frac{e^2}{\varepsilon^2 a_H^2}.$$

Wird diese im Falle zentraler Ladungen $\kappa_1 e$ und $\kappa_2 e$ dargestellt durch $\gamma_p(\varepsilon)$, so haben wir also für $\varepsilon = 4$ und 2:

$$\left. \frac{\partial \gamma_p}{\partial p} \right|_{p=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 \gamma_p}{\partial p^2} \right|_{p=0} = -2 \frac{e^2}{\varepsilon^2 a_H^2}$$

$$= -0,125 \frac{e^2}{a_H^2}, \text{ bzw. } -0,50 \frac{e^2}{a_H^2}.$$

Der Atomabstand in den verschiedenen tetraedrischen Kristallen variiert von $1,5 A^0$ bis $2,8 A^0$, also ε (wegen $a_H = 0,53 A^0$) von 3 bis 6.

Für diese Abstände finden wir für die resultierende Kraft $\gamma_p - \gamma_p$ (positiv gerechnet,

wenn nach außen gerichtet)

$$\frac{\partial^2}{\partial p^2} (\gamma_p - \gamma_p) > 0,$$

während der erste Differentialquotient verschwindet.

§ 2. Anwendung obiger Rechnungen auf die Kristallgittertheorie.

Wir werden nun zeigen, wie diese schematisierten Berechnungen in der Theorie der genannten Kristalle dienlich sein können. Es gab dort zwei Bindungselektronen zwischen jedem Paar benachbarter Atomreste, welche wir überdies verschmierten, als ob sie sich einzeln befänden im Feld der Ladungen (3), also nach den angenäherten Werten $w_1 = p_1:8$, $w_2 = p_2:8$ im Felde von

$$\kappa_1 e = \frac{p_1}{8} e, \quad \kappa_2 e = \frac{p_2}{8} e.$$

Die Indices des Zweizentrenproblems sind nach (16) und (1)

$$\kappa = \frac{1}{2}, \quad p = \frac{p_2 - p_1}{16} = \frac{u}{8}. \quad (27)$$

In diesem Bilde, das natürlich nur angenäherte Richtigkeit beansprucht, ist jedes Elektron also derartig verschmiert, daß es auf zwei positive Ladungen $\kappa_1 e$, $\kappa_2 e$ (auf dem bei der Verschmierung benutzten Abstand) eine Bindungskraft $\gamma_p(\varepsilon)$ ausüben würde.

Nun gibt es in unserem Bilde zwei in obiger Weise verschmierte Elektronen, welche die (jedemal von noch sechs anderen Elektronen abgeschirmten) Atomreste zu binden haben. Wir betrachten dann die Anziehungskraft, welche beide Elektronen insgesamt auf die positiven Ladungen

$$K_1 e = (p_1 - 6 w_1) e = p_1 e:4$$

$$K_2 e = (p_2 - 6 w_2) e = p_2 e:4$$

ausüben, wenn erstere verschmiert sind, wie in einem Zweizentrenproblem κ, p (vgl. 27).

Die Anziehungskraft $\gamma_p(\varepsilon)$, die jedes Elektron bei der angenommenen Verschmierung auf Ladungen $p_1 e:8$, $p_2 e:8$ ausüben würde, wird also verdoppelt, wenn die Ladungen in den Zentren ersetzt werden durch die zweimal größeren $K_1 e$ und $K_2 e$ und man sich die Bewegung, also die Verschmierung, auf irgendeine Weise ungeändert denkt. Ziehen wir nun auch das andere Bindungselektron in Betracht (was ja gerade bewirkte, daß die Verschmierung der Elektronen in erster Instanz ungeändert bleiben konnte bei der gleichzeitigen Verdoppelung der positiven Ladungen), so sehen wir, daß die von beiden auf die Atomreste mit Ladungen $K_1 e$ und

$K_2 e$ ausgeübte Anziehungskraft $\bar{\mathfrak{R}}$ ungefähr beträgt:

$$\bar{\mathfrak{R}} = 4 \cdot \frac{1}{4} \bar{\mathfrak{R}}_p(\epsilon).$$

Die Abstoßung $\mathfrak{A}$ der sechsfach umhüllten Atomreste ist, wie wir schon bemerkten, nicht bekannt. Wir brauchen nur den von p abhängigen Teil um den Einfluß der Asymmetrie untersuchen zu können. Dieser Teil liegt hauptsächlich in:

$$T(\epsilon) = \frac{K_1 K_2 e^2}{\epsilon^2 a_H^2} = \frac{(p_1 + p_2)^2 - (p_2 - p_1)^2}{4^3} \frac{e^2}{\epsilon^2 a_H^2},$$

also nach (1)

$$T(\epsilon) = (1 - 4p^2) \frac{e^2}{\epsilon^2 a_H^2}, \quad (28)$$

so daß für die resultierende (nach außen positiv gerechnete) Kraft $\mathfrak{R}(\epsilon) = \mathfrak{A} - \bar{\mathfrak{R}}$ gilt:

$$\left. \frac{\partial \mathfrak{R}(\epsilon)}{\partial p} \right|_{p=0} = \left. \frac{\partial (T - 4 \cdot \frac{1}{4} \bar{\mathfrak{R}}_p)}{\partial p} \right|_{p=0} = 0 \quad (\text{nach 26})$$

$$\left. \frac{\partial^2 \mathfrak{R}(\epsilon)}{\partial p^2} \right|_{p=0} = 8 \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial^2 \frac{1}{4} \bar{\mathfrak{R}}_p}{\partial p^2} \right) - \frac{1}{\epsilon^2} \right] \frac{e^2}{a_H^2} \quad (\text{nach 26 und 28}).$$

Werden die numerischen Werte (26) eingesetzt, so findet man bei $\epsilon = 4$ und 2 für den Ausdruck [— —] im letzten rechten Gliede die Beträge:

$$[— —] = +0,45, \text{ bzw. } +0,15.$$

Für die den wirklichen Kristallen entsprechenden Werte $3 < \epsilon < 6$ gilt also für die nach außen gerichtete resultierende Kraft $\mathfrak{R}(\epsilon)$:

$$\left. \frac{\partial \mathfrak{R}(\epsilon)}{\partial p} \right|_{p=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 \mathfrak{R}(\epsilon)}{\partial p^2} \right|_{p=0} > 0,$$

d. h. daß der Atomabstand vom Diamanttypus aus in der Richtung des Wurtztypus anwächst und zwar in erster Linie quadratisch mit dem die Asymmetrie messenden Parameter p (oder u).

Das Gleichgewicht der Atome wurde hierbei als stabil angenommen, so daß eine Vergrößerung der nach auswärts gerichteten Kraft von einer Zunahme des Atomabstandes kompensiert werden konnte.

Der besprochene Verlauf des Atomabstandes würde sich vom Standpunkt eines Ionengitters wohl nicht ohne irgendeine Willkür verstehen lassen. Nur in unserem Bilde kann eine langsame, mit der Asymmetrie quadratisch verlaufende Zunahme im Abstand erklärt werden. Den quadratischen Verlauf trägt die Auffassung eines Atomgitters schon von Hause aus in sich. Es mußte durch obige Rechnungen nur gezeigt werden, daß die Änderung des Abstandes auch das richtige Vorzeichen hatte. Noch möchten wir

in bezug auf das in I entworfene und auch hier wieder mit Erfolg benutzte Bild bemerken, daß es in Übereinstimmung ist mit dem später bekannt gewordenen Pauliprinzip, denn wegen des Elektronendalles können sich gerade zwei Elektronen im Grundzustand eines Zweizentrenproblems befinden. Die Achterschalen, worauf die Atome sich reduzieren, sind bekanntlich nach dem Pauliverbot als vollständige Elektronengruppen aufzufassen, so daß sowohl die Elektronen der Atomreste als auch die Bindungselektronen dem Pauliprinzip in abgeschlossener Weise gehorchen, was unser Bild ganz einheitlich macht.

Eindhoven, Anfang März 1930. Naturkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

(Eingegangen 5. April 1930.)

Über die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von Gasen und die Ergebnisse bei Methyl- und Äthylalkohol.

Von H. A. Stuart.

(Vorläufige Mitteilung.)

Die Verwendung von Kerreffektmessungen bei Problemen des Molekülbaues (bei Fragen nach den Valenzwinkeln und der Lage des elektrischen Moments im Molekül, sowie bei der quantitativen Berechnung des optischen Polarisationsellipsoides und des Symmetriegrades¹⁾), gründet sich auf die Langevin-Bornsche Orientierungstheorie des Kerreffektes. Doch hat es bisher an einer direkten experimentellen Prüfung dieser Theorie gefehlt, wenn man von einer mehr qualitativen Bestätigung²⁾ mittels der von Gans für Gase abgeleiteten Beziehung zwischen der Kerrkonstanten und dem Depolarisationsgrade bei der molekularen Lichtstreuung absieht.

Eine quantitative Prüfung ist nun durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von Gasen, wie sie im Anschluß an frühere Untersuchungen mittels einer geeigneten Versuchsanordnung zwischen Zimmertemperatur und ca. 100° durchgeführt werden konnten, möglich geworden.

1) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **55**, 358 u. **59**, 13, 1929; ferner K. L. Wolf, Briegleb und H. A. Stuart, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 163, 1929.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. **65**, 111, 1921 und ferner C. V. Raman und K. S. Krishnan, Phil. Mag. **3**, 713, 1927.

	T	$B \cdot 10^{10}$ beobachtet bei 760 mm und 589 $\mu\mu$	$B \cdot 10^{10}$ berechnet bei 760 mm und 589 $\mu\mu$	$K_e \cdot 10^{15} 1)$ beobachtet bei 760 mm
Schwefelkohlenstoff	329,7°	3,55	3,55	20,9
	379,7°	2,57	2,62	15,2
Äthylchlorid	291,0°	9,12	9,12	53,7
	328,7°	6,43	6,34	37,9
	377,2°	4,19 $\pm$ 0,04	4,20	24,7
Methylbromid	293,0°	7,46	7,46	44,0
	368,2°	3,79 $\pm$ 0,08	3,75	22,3

$$1) K_e = B \cdot \lambda.$$

Untersucht wurden einmal als dipolfreies Gas Schwefelkohlenstoff, dessen Kerrkonstante auf gleiche Dichte bezogen nach der Theorie umgekehrt proportional der absoluten Temperatur verlaufen soll, und ferner zwei Dipolgase, nämlich Äthylchlorid und Methylbromid, deren Kerrkonstante, wenn man von einer geringfügigen Korrektur wegen des kleinen Anisotropiegliedes absieht (vgl. weiter unten), sich umgekehrt proportional dem Quadrate der absoluten Temperatur ändern soll.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle zusammengestellt.

In Spalte 2 stehen die beobachteten unter Berücksichtigung der Abweichungen von den idealen Gasgesetzen auf 760 mm umgerechneten und in Spalte 3 die nach Langevin-Born berechneten B -Werte, wobei der Wert bei der tiefsten Temperatur als richtig angenommen worden ist. Die Unsicherheit wegen der Dampfdichtekorrektur beträgt beim Vergleich der Werte bei verschiedenen Temperaturen einige pro Mille, bei CS_2 ca. 1 Proz. Ferner ist bei der Rechnung von C_2H_5Cl und CH_3Br berücksichtigt, daß wegen des bei Zimmertemperatur 3 Proz. des Dipolgliedes ausmachenden Anisotropiegliedes die Kerrkonstante bei 100° 1 Proz. größer als die proportional $\frac{1}{T^2}$ gerechnete wird. Diese Korrektur hebt sich gerade gegen die Dampfdichtekorrektur, so daß K_e genau $\sim \frac{1}{T^3}$ auf gleichen Druck bezogen verläuft. Die oftmals wiederholten Messungen von Äthylchlorid sind besonders zuverlässig.

Die Messungen bestätigen vollkommen die von der Langevin-Bornschen Orientierungstheorie bei Gasen geforderte Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten.

Nachdem es jetzt möglich ist, Kerrkonstanten bis zu Temperaturen von ca. 100° zu bestimmen, wird die Zahl der im Dampfzustand meßbaren Substanzen wesentlich größer, was um so wichtiger ist, als eine quantitative Auswertung von Messungen an Flüssigkeiten mittels

der Theorie von Langevin und Born vorläufig unmöglich ist (eine Ausnahme bilden vielleicht verdünnte Lösungen). Darauf und auf die Gründe, weshalb bei Flüssigkeiten eine einfache Temperaturabhängigkeit gar nicht vorhanden sein kann, soll demnächst näher eingegangen werden.

Für Methyl- und Äthylalkohol finden sich folgende Kerrkonstanten: $CH_3OH K_e < \pm 0,4 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 94,2°; $C_2H_5OH K_e < \pm 0,5 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 102,0°, d. h. beide Kerrkonstanten sind außerordentlich klein. Daraus folgt mit Sicherheit für beide Moleküle die Winkelung am Sauerstoffatom, da die Kerrkonstante beim gestreckten Molekül groß und positiv sein müßte. Wir dürfen ferner schließen, daß das Methylalkoholmolekül keine Symmetrieachse hinsichtlich seiner optischen Polarisierbarkeit, die in die Richtung OC fallen würde, besitzt, d. h. daß der auf der einen Seite von OC sitzende H -Kern die Elektronen des Pseudoatoms OH soweit herüberzieht, daß die Elektronenhülle auch nicht annähernd mehr symmetrisch zu OC bleibt. Es müßte nämlich beim Vorhandensein einer Symmetrieachse der Winkel zwischen dem elektrischen Moment und der Achse größte Polarisierbarkeit ca. 55° betragen, um mit der beobachteten ganz kleinen Kerrkonstanten in Einklang zu bleiben. Dieser Winkel ist aber nach den Vorstellungen der klassischen Strukturchemie ganz unwahrscheinlich. Wir dürfen vielmehr annehmen, daß wie Eucken und Meyer¹⁾ unter Benutzung dieser Vorstellungen gezeigt haben, das aus den Bindungsmomenten $\overset{-}{O}\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{O}\overset{+}{C}$ resultierende Moment nahezu senkrecht auf OC steht. Über die Neigung der Achse größter Polarisierbarkeit zur Richtung OC läßt sich Näheres nicht aussagen.

1) A. Eucken u. L. Meyer, Physik. Zeitschr. 30, 397, 1929.

Königsberg Pr., II. Physikalisches Institut der Universität. 23. April 1930.

(Eingegangen 24. April 1930.)

Auflösungsvermögen und Öffnungsverhältnis eines Objektives.

(Ein Demonstrationsversuch.)

Von K. Haberl.

Mit Tafel X.

Bekanntlich wächst bei gut korrigierten Objektiven das Auflösungsvermögen mit dem Öffnungsverhältnis. Um das in einer Form zu zeigen, die für eine große Physikvorlesung brauchbar ist, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Zenneck folgenden Versuch gemacht.

Als Objekt dienten zwei Löcher in einer Metallfolie im Abstand 0,062 cm und vom Durchmesser 0,015 cm; sie wurden durch eine Bogenlampe mit Kondensor beleuchtet. Dieses Objekt wurde durch ein Fernrohr (Brennweite des Objektives ca. 100 cm, Durchmesser 7,5 cm) in einer Entfernung von 310 cm anvisiert. Um das Bild, das durch die Objektivlinse bei verschiedenen Blenden vor derselben entworfen wird und das man sonst mit dem Okular subjektiv betrachtet, festzuhalten und nachher als Diapositiv projizieren zu können, habe ich es nach Entfernung des Okulars mit einer mikrophotographischen Kamera aufgenommen¹⁾.

Das Ergebnis ist in den Figuren 1—5 zusammengestellt.

Bei Figur 1 war der Blendendurchmesser 7,5 cm²⁾

„	2	„	„	„	1,43	„
„	3	„	„	„	0,96	„
„	4	„	„	„	0,48	„
„	5	„	„	„	0,13	„

Interessant ist, daß schon bei Blendenöffnungen, die man gewöhnlich noch nicht als eng bezeichnet, z. B. bei derjenigen von 1,43 cm (Fig. 2), die Abbildung durch Beugungserscheinungen erheblich geschädigt wird; es ist aber zu bedenken, daß bei der großen Brennweite diesem Blendendurchmesser das kleine Öffnungsverhältnis $f:70$ entspricht. Bei dem kleinen Blendendurchmesser von 0,13 cm (Fig. 5) besteht zwischen Objekt und Bild überhaupt keine Ähnlichkeit mehr.

1) Dieses Verfahren wird am hiesigen Institut sehr viel verwendet, um Bilder von geringer Größe und Lichtstärke als vergrößerte Diapositive in der Vorlesung projizieren zu können (vgl. J. Zenneck, Zeitschr. f. techn. Phys. 10, 204. 1929).

2) D. h. Objektiv ganz offen.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 19. Mai 1930.)

Die obere Grenze der Energiedichte und einige thermodynamischen Schlußfolgerungen.

Von Seitarô Suzuki.

Vor kurzem leitete ich¹⁾ eine etwas von der Planckschen abweichende Strahlungsformel ab, die den Begriff der oberen Grenze der Energiedichte enthält. Da die kürzlich erschienene Arbeit von Pokrowski²⁾ hiermit in Verbindung steht, erscheint es immerhin gegeben, meine Ansicht auf diesem Gebiete zusammen mit einigen neueren Resultaten zu besprechen.

Es wird z. Z. stillschweigend angenommen, daß die Materie jede noch so große kinetische Energie annehmen kann. Das ist insofern richtig, als die Geschwindigkeit der Materie in der Lage ist, diejenige des Lichtes zu erreichen, wie die Relativitätstheorie lehrt. Wenn die kinetische Energie der Materie mit der Energiemenge identifiziert wird, ergibt sich daraus ebenfalls, daß beliebig viele Quanten in einer noch so kleinen Partikel auftreten können. Das kann nicht als eine Selbstverständlichkeit angesehen werden. Meines Erachtens nach muß die Annahme, daß sich Quanten in einem begrenzten Raum unbegrenzt ansammeln, a priori verworfen werden, da von der Materie angenommen werden muß, daß sie nur endliche Energiespeicherkapazität besitzt. Man mag nun sagen, daß das Nichtauftreten von überhäufteten Quanten nicht zum geringsten Teil dem sehr seltenen Auftreten dieses Falles im Sinne der statistischen Mechanik zuzuschreiben ist. Die Tatsache, daß man diese Methoden allein nicht für alle atomistischen Phänomene verantwortlich machen kann, wird schon klar durch die Richtigkeit der Paulischen Einführung eines Auswahlprinzipes in die Atomphysik, um das periodische System der Elemente zu erklären.

Ich führe ein anderes Beispiel an: Die gewöhnliche Wahrscheinlichkeitstheorie kann nicht restlos aufklären, weshalb die Reihe der Elemente mit dem Uran plötzlich aufhört. Wenn ich aber die Annahme wage, daß die Energieaufspeicherung eine bestimmte Grenze nicht überschreiten kann, so ist diese Tatsache leicht zu erklären. Diese Annahme nimmt bei Verwendung des Ausdruckes „Energiedichte“ eine andere, wahrscheinlich bessere Form an, und zwar:

Die Energiedichte kann nicht unendlich zunehmen.

Für diese Hypothese bietet, wie schon bemerkt, die Relativitätstheorie vielleicht die größte Schwierigkeit.

1) S. Suzuki, Proc. Phys. Math. Soc., Japan, 10, 175, 1928; Proc. Im. Ac. 5, 64, 1929.

2) Pokrowski, Zeitschr. f. Phys. 51, 730, 1928.

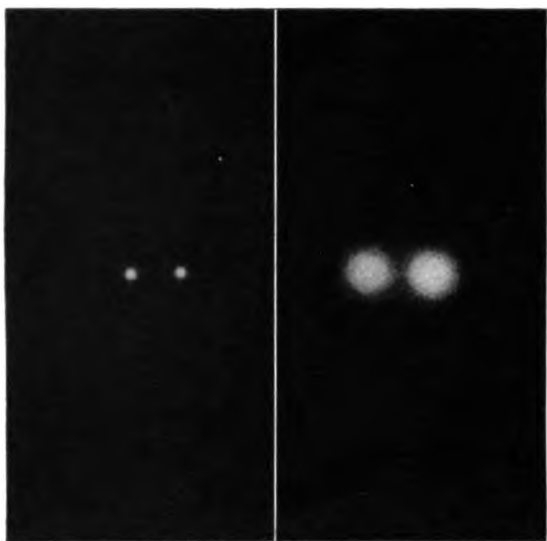


Fig. 1.

Fig. 2.

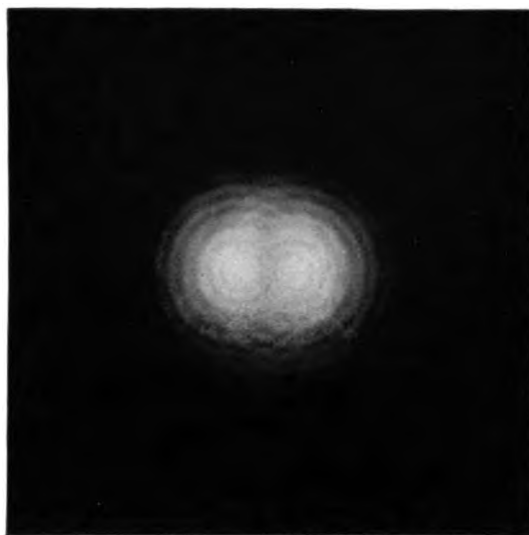


Fig. 3.

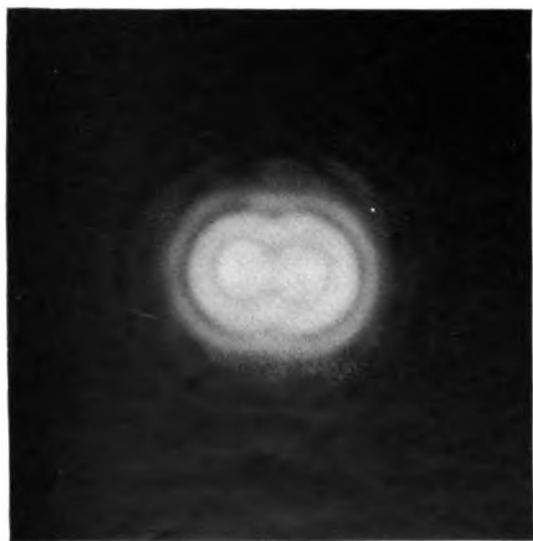


Fig. 4.

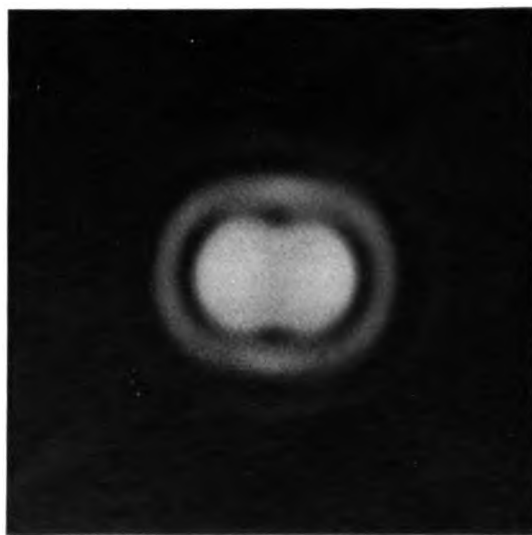


Fig. 5.

rigkeit. Zur Zeit mangelt es meines Erachtens an einem entscheidenden Experiment, das klar zeigen könnte, ob die Relativitätstheorie wirklich bis zur Lichtgeschwindigkeit selbst genau gilt, oder ob diese Theorie falsch ist. Sollte es sich zeigen, daß die Materie in jeder Beziehung in Lichtquanten übergeht, sobald sie Lichtgeschwindigkeit erreicht, so muß die Relativitätstheorie derart geändert werden, daß es der Energie nicht möglich ist, unendlich zu werden, wenigstens dann nicht, wenn die Geschwindigkeit der Materie die des Lichtes wird. Trotzdem nach der Quantenmechanik Licht und Materie in bezug auf die symmetrischen Eigenschaften ihrer Wellenfunktionen vollkommen verschieden sind, so ist doch durch Davissons Versuche über die Beugung von Elektronen eine größere Annäherung denn je zwischen diesen beiden Naturerscheinungen zustande gekommen. Es wird daher vielleicht auch einmal die Zeit kommen, wo man davon überzeugt sein wird, daß eine Partikel sich in ein Lichtquantum verwandelt, und zwar unter Beibehaltung einer endlichen Energie, wenn seine Geschwindigkeit eine bestimmte Grenze überschreitet — möglicherweise im Augenblick, in dem die Lichtgeschwindigkeit erreicht wird —, um dann zu einer kleinen Korrektur der Relativitätstheorie zu führen. Momentan nimmt man an, daß diese Theorie bis zur zweiten Potenz von v/c anwendbar ist.

Ich bin der Meinung, daß die Annahme einer oberen Grenze der Energiedichte selbst vom klassischen Standpunkt aus berechtigt erscheint. Nehmen wir z. B. eine gasförmige Masse an, die in einem Gefäß eingeschlossen ist, dessen Wände aus absolut unschmelzbarem und undurchsichtigem Material bestehen, und unterwerfen wir dieses Gas einer adiabatischen Kompression mittels eines Kolbens aus gleichem Material. Mit steigender Temperatur werden die Atome nach und nach, ihrer Elektronen beraubt werden, bis der Kern allein übrig bleibt. Nach der jetzt allgemein anerkannten Prout'schen Hypothese hat jede weitere Erwärmung des Gases zur Folge, daß alle Kerne der verschiedenen Elemente in die zwei Arten von Urelementen, d. h. Elektronen und Protonen, zerfallen. Da neben der Temperatur der Druck noch berücksichtigt werden muß, ist der Übergang nicht so einfach; das Endprodukt bei hohen Drucken und Temperaturen wird jedoch zweifellos eine dichte Packung von Elektronen und Protonen sein, die untereinander keine nennenswerten Zwischenräume mehr aufweisen. Der durch die zunehmende Gravitation u. a. vermehrte Druck kann unmöglich noch weiter wachsen, da die Konstituenten als absolut inkompressibel und starr angesehen werden. Die Dichte der

inneren Energie dieses Energiepaketes homogener Struktur, kann nunmehr als eine maximale angesehen werden. Auf die Frage, ob dieses Energiepaket so viel Licht absorbiert, daß es noch dichter wird, mag geantwortet werden, daß das Lichtquantum auch Dimensionen hat, so daß die Lichtabsorption, selbst wenn sie tatsächlich vorkommt, im wesentlichen kein Ansteigen der Energiedichte hervorruft. Ein anderes Beispiel wird dieses Problem weiter aufklären. Denken wir uns einen leeren Raum, der aus dem vorher schon erwähnten Material besteht und stark geheizt wird. Mit dem Ansteigen der Temperatur wird die Dichte der Strahlungsenergie zunehmen. Dieser Prozeß setzt sich nun aber nicht bis ins Unendliche fort, denn nach Stern entstehen im Bereich der Strahlung bei hohen Temperaturen Elektronen und Protonen, vorausgesetzt, daß Materie und Energie ineinander verwandelbar sind. So kommt man zu dem Schlusse, daß sich die ganze Strahlungsenergie bei außerordentlich hohen Temperaturen in Masse, d. h. Elektronen und Protonen, verwandelt. Dadurch wird das Problem wieder auf das erste Beispiel zurückgeführt.

Die oben beschriebenen Gedankenexperimente sind unter der Annahme ausführbar, daß die Wände des Raumes aus einem Material hergestellt sind, das für Hitze vollkommen undurchlässig ist. Diese Bedingung ist natürlich in Wirklichkeit kaum zu erfüllen.

Was die experimentellen Beweismöglichkeiten betrifft, so finden wir momentan hier noch nichts Überzeugendes; dennoch ist es eine Tatsache, daß die Frequenz oder die Geschwindigkeit verschiedener Strahlen, seien sie von radioaktiven Substanzen ausgesandt oder künstlich mittels Vakuumröhren hergestellt, nicht über eine gewisse Grenze hinausgeht. Selbst die stark durchdringenden Strahlen von Kolhörster und Millikan scheinen Anzeichen zu geben, daß sie keine unendlich große Frequenz besitzen.

Einige nun folgende Schlüsse haben nichts mit dem eben Gesagten zu tun; sie gehen unmittelbar auf die am Anfang dieser Arbeit gemachten Annahmen zurück. Zuerst betrachten wir die Statistik im Falle einer Gesamtheit von n -Resonatoren (oder Partikeln), und zwar unter der Annahme, daß die in jedem einzelnen von ihnen enthaltene Energie eine bestimmte Menge ϵ_m nicht übersteigen kann. Sie müssen den Bedingungen genügen

$$\sum_0^m n_s = n, \quad \sum_0^m s n_s \epsilon = E, \quad (1)$$

n_s ist die Zahl der Resonatoren, wovon jeder einzelne die Energie $s\epsilon$ hat, wobei ϵ ein Energie-

quantum und E die totale Energie ist. Die Summe geht bis m , da dies die höchste Anzahl von Quanten ist, die ein Resonator enthalten kann, und es gilt die Bedingung

$$m\varepsilon \leq \varepsilon_m < (m+1)\varepsilon.$$

Die Anzahl der Verteilungen von n -Resonatoren in Gruppen $n_0, n_1, \dots$ (ein Komplexion) ist

$$\frac{n!}{n_0! n_1! \dots n_m!} \quad (2)$$

Die Gesamtzahl der Verteilungen von n -Resonatoren aller möglichen Komplexionen ist

$$W = \sum \frac{n!}{n_0! n_1! \dots n_m!} \quad (3)$$

Der Energieausdruck ist

$$WE = \sum \frac{(\sum s\varepsilon n_s) n!}{n_0! n_1! \dots n_m!} \quad (4)$$

Gleichung (3) kann ausgewertet werden, wenn

$$f(z) = (1 + z^\varepsilon + z^{2\varepsilon} + \dots + z^{m\varepsilon})^n \quad (5)$$

oder

$$\left(\frac{1 - z^{(m+1)\varepsilon}}{1 - z^\varepsilon} \right)^n$$

in Reihe entwickelt und der Koeffizient für z^E berechnet wird. Wenn $m = \infty$ gesetzt wird, so wird Gleichung (3) zu

$$\frac{(n+p-1)!}{(n-1)! p!}, \quad (6)$$

wo

$$p = \frac{E}{\varepsilon}.$$

Das ist die bekannte Form und wurde zuerst von Planck angewandt. Gleichung (5) ist entwickelbar zu

$$\frac{1}{(1-z^\varepsilon)^n} - \frac{n z^{(m+1)\varepsilon}}{(1-z^\varepsilon)^n} + \frac{n(n-1) z^{2(m+1)\varepsilon}}{2! (1-z^\varepsilon)^n} - \dots$$

Daher wird die Gleichung (5), wenn $p < m+1$ zu

$$W = \frac{(n+p-1)!}{(n-1)! p!},$$

wenn $p \geq m+1$ zu

$$W = \frac{(n+p-1)!}{(n-1)! p!} - \frac{n(n+p-m-2)!}{(n-1)! (p-m-1)!},$$

wenn $p \geq 2(m+1)$ zu

$$W = \frac{(n+p-1)!}{(n-1)! p!} - \frac{n(n+p-m-2)!}{(n-1)! (p-m-1)!} + \frac{n(n-1)(n+p-2m-2-1)!}{2! (n-1)! (p-2m-2)!}.$$

Als Beispiel wähle ich

$$n = 4, \quad m = 3;$$

dann ist

Tabelle I.

p	$W(m=3)$	$W(m=\infty)$	p	$W(m=3)$	$W(m=\infty)$
0	1	1	7	40	120
1	4	4	8	31	165
2	10	10	9	20	220
3	20	20	10	10	286
4	31	35	11	4	364
5	40	56	12	1	455
6	44	84	—	—	—

W erreicht seinen höchsten Wert, wenn $p = 6$, und die mittlere Energie ist dann $\frac{3\varepsilon}{2}$; gewöhnlich

ist $p = \frac{mn}{2}$, und die mittlere Energie wird $\frac{m\varepsilon}{2}$,

wenn mn sehr groß ist. Bevor ich mit der allgemeinen Diskussion beginne, will ich noch auf einige beachtenswerte Züge der Gesamtheit in bezug auf das gewählte Beispiel hinweisen. Wir bestimmen die Größen S und T (jedes der Entropie und Temperatur der gasförmigen Masse entsprechend) wie folgt:

$$S = k \log W, \quad (7)$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (8)$$

An Hand Tabelle I ist klar zu sehen, daß die Temperatur erst mit zunehmender Energiedichte bis zu ∞ ansteigt, wenn die mittlere Energie den Wert $\frac{m\varepsilon}{2}$ erreicht hat; gleichzeitig ändert

die Temperatur ihr Vorzeichen und geht bei weiterer Energiezunahme von $-\infty$ bis 0 (ein Stadium der größten Energieaufspeicherung $m\varepsilon$). Bequemlichkeitshalber nenne ich den ersten Gaszustand im Bereich $T > 0$ den gewöhnlichen Zustand, den zweiten Zustand $T < 0$ dagegen den außergewöhnlichen. Es ist nicht leicht festzustellen, ob das Gas in diesem außerordentlichen Zustand irgendwo in der Welt zu finden ist. Die Einführung der negativen Temperatur scheint zuerst im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Temperaturbegriff zu stehen. Die genau definierte Temperatur ist jedoch nichts weiter als ein Integrationsfaktor, um einen Wärmefluß zu einem totalen Differential zu machen. Kürzlich wurde dieser Standpunkt besonders von Carathéodory klar dargestellt, dem es zum erstenmal gelang, das zweite thermodynamische Grundgesetz logisch abzuleiten¹⁾.

1) M. Born, Phys. Zeitschr. 22, 218, 1921.

Jetzt wenden wir uns der quantitativen Behandlung zu. Man erhält die genaue Lösung

$$W = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{E+1}} \left[\frac{1 - z^{(m+1)\epsilon}}{1 - z^\epsilon} \right]^n, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} WE &= \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{E+1}} \frac{d}{dz} \left(\frac{1 - z^{(m+1)\epsilon}}{1 - z^\epsilon} \right)^n \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{E+1}} \left[\frac{1 - z^{(m+1)\epsilon}}{1 - z^\epsilon} \right]^n n z \frac{d}{dz} \log \left(\frac{1 - z^{(m+1)\epsilon}}{1 - z^\epsilon} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

$$W \cdot n_s = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{E+1}} \left[\frac{1 - z^{(m+1)\epsilon}}{1 - z^\epsilon} \right]^n \frac{n z^\epsilon}{1 - z^\epsilon} \quad (11)$$

Die obigen Integrale sind längs einer geschlossenen Kurve auszuführen, die den Nullpunkt $z=0$ einschließt. Ihre asymptotischen Werte findet man durch Benutzung der Sattelpunktmethode¹⁾. Der Integrand wird augenscheinlich bei einem zwischen 0 und 1 liegenden Punkte, sagen wir bei $z=r$, ein Minimum. Nimmt man als Kurve den Kreis vom Radius r und den Nullpunkt als Zentrum, so ist

$$z = r e^{i\theta}.$$

Das Maximum des Modulus des Integranden wird sehr groß bei $\theta=0$, wenn n , E und m besonders groß sind. So stammt der größte Beitrag zum Integral ganz aus der Nähe dieses Punktes. Dies gilt besonders, wenn noch besondere Faktoren vorhanden sind, wie

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{1 - z^{(m+1)\epsilon}}{1 - z^\epsilon} \right)^n$$

usw. Solche Extrafactoren können tatsächlich aus dem Integral herausgenommen werden, wenn wir in ihm z durch r ersetzen. Die Ergebnisse sind die folgenden:

$$E = n r \frac{d}{dr} \log \left(\frac{1 - r^{(m+1)\epsilon}}{1 - r^\epsilon} \right) \quad (12)$$

$$n_s = \frac{n r^\epsilon}{\left(\frac{1 - r^{(m+1)\epsilon}}{1 - r^\epsilon} \right)}, \quad (13)$$

wo r die Wurzel von

$$\frac{d}{dz} \left[z^{-E} \left(\frac{1 - z^{(m+1)\epsilon}}{1 - z^\epsilon} \right)^n \right] = 0 \quad (14)$$

ist. Aus Gleichung (13) kann man das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz erhalten; daher ist

$$\frac{n_s}{n_t} = r^{(s-t)\epsilon}.$$

Aus Gleichung (12) wiederum läßt sich die mittlere Energie eines Resonators berechnen

$$\begin{aligned} \bar{E} &= r \frac{d}{dr} \log \left(\frac{1 - r^{(m+1)\epsilon}}{1 - r^\epsilon} \right) \\ &= \frac{\epsilon r^\epsilon}{1 - r^\epsilon} - \frac{(m+1)\epsilon r^{(m+1)\epsilon}}{1 - r^{(m+1)\epsilon}}, \end{aligned}$$

$\log r$ kann man als eine Funktion der Temperatur ausdrücken. Da

$$\frac{\partial W}{\partial E} = -\frac{\log r}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{E+1}} \left[\frac{1 - z^{(m+1)\epsilon}}{1 - z^\epsilon} \right]^n$$

aus (7) und (8)

$$\log r = -\frac{1}{kT},$$

so ist

$$\begin{aligned} \frac{n_s}{n_t} &= e^{-\frac{1}{kT}(s-t)\epsilon}, \\ \bar{E} &= \frac{\epsilon}{e^{\frac{1}{kT}} - 1} - \frac{(m+1)\epsilon}{e^{\frac{(m+1)\epsilon}{kT}} - 1}. \end{aligned} \quad (15)$$

Das ist eine abgeänderte Form des Planckschen Ausdruckes für die mittlere Energie eines Resonators¹⁾.

Aus Gleichung (15) läßt sich für den gewöhnlichen Gaszustand folgendes errechnen:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{m\epsilon}{2} \quad \text{wenn } T = \infty \\ \bar{E} &= 0 \quad \text{wenn } T = 0. \end{aligned}$$

Natürlich muß die nötige Korrektur an zwei extremen Stellen der Temperaturskala angebracht werden, besonders beim absoluten Nullpunkt, wo sie nicht wenig von denen der Statistik (von Einstein oder Fermi) abweicht. Im Falle

1) R. H. Fowler, Statistical Mechanics 23, 1929; oder Smekal, Handbuch der Physik, IX, 205, 1926.

1) Man kann dies auch derart ableiten, daß man $\frac{n!}{n_0! n_1! \dots n_m!}$ zum Maximum macht. Siehe meine Arbeit, loc. cit.

des außerordentlichen Zustandes ist

$$\bar{E} = \frac{m\varepsilon}{2} \quad \text{wenn} \quad T = -\infty$$

$$\bar{E} = m\varepsilon \quad \text{wenn} \quad T = 0.$$

Es ist interessant zu beobachten, daß das Gas dieselbe Temperatur 0 in seinen beiden extremen Zuständen hat, sei es der Energiequanten beraubt oder mit diesen gesättigt. In diesem Falle hat die Temperatur tatsächlich nichts mit dem Energiegehalt zu tun.

Nimmt man folgende Beziehung an

$$\varepsilon = h\nu$$

so folgt daraus sofort die Strahlungsformel

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left\{ \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - \frac{m+1}{e^{\frac{(m+1)h\nu}{kT}} - 1} \right\} \quad (16)$$

wo

$$m h \nu \leq \varepsilon_m < (m+1) h \nu,$$

die mittlere Energie eines Resonators, dessen Frequenz ν ist, bei $T = \infty$ wird

$$\frac{h\nu}{2}.$$

In der obigen Ableitung machte ich vom Wienschen Verschiebungsgesetz keinen Gebrauch, wie das bisher immer getan wurde. Ich benutzte nur die Plancksche Quantenbeziehung, weil dies Gesetz eine beliebig große Lichtfrequenz zuläßt — was mit unserer Annahme im Widerspruch stände. Es ist nicht ganz richtig, sich beim Ausrechnen der oberen

Temperaturgrenze der bekannten Beziehung

$$u = a T^4$$

zu bedienen — wie dies von verschiedenen und auch von mir früher getan wurde —, da bei solch hoher Temperatur diese Formel einer beträchtlichen Änderung unterzogen werden muß.

Der zweite Ausdruck der neuen Strahlungsformel wird nur bei außerordentlich hohen Temperaturen oder kurzen Wellenlängen in Betracht kommen.

Im Falle eines Gases findet man die gleiche Beziehung, jedoch ist hier die Funktion $f(z)$ in ein Integral verwandelt worden. Setzt man

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2),$$

$$\begin{aligned} f(z) &= \frac{1}{h^3} \int z^\varepsilon dp_1 dp_2 dp_3 dq_1 dq_2 dq_3 \\ &= \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\varepsilon_m} e^{\varepsilon \log z} \varepsilon d\varepsilon \\ &= \frac{4\pi}{3 h^3} (2m \varepsilon_m)^{3/2} V \left\{ 1 - \varphi \left(\varepsilon_m \log \frac{1}{z} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (17)$$

wo ε_m die obere Grenze der Energie ist, die im Molekül enthalten sein kann, und

$$\varphi(\chi) = 3 \left(\frac{\chi}{5} - \frac{\chi^2}{2! \cdot 7} + \frac{\chi^3}{3! \cdot 9} - \dots \right). \quad (18)$$

Wenn $\varepsilon_m \log \frac{1}{z}$ groß ist, so kann man $f(z)$ in eine semi-konvergente Reihe entwickeln.

$$f(z) = \frac{1}{h^3} \left(2\pi m \log \frac{1}{z} \right)^{3/2} V \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\psi \left(m \log \frac{1}{z} \right) \right) \right\}, \quad (19)$$

wo

$$\psi(\chi) = \frac{e^{-\chi^2}}{2\chi} \left(2\chi^2 + 1 - \frac{1}{2\chi^2} + \frac{1 \cdot 3}{(2\chi^2)^2} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{(2\chi^2)^3} + \dots \right). \quad (20)$$

Die hier benutzten Ausdrücke für die kinetische Energie sind die von Newton, sollten daher dann nicht mehr benutzt werden, wenn nicht nur die Temperatur, sondern auch der Grenzwert des Energiegehaltes beträchtlich groß ist.

Man setze nun Gleichung (17) oder (18) in Gleichung (9) oder (10) ein und lasse r einen solchen Wert von z annehmen, daß der Integrand ein Maximum wird. Analoge Beziehungen wie beim Resonator gelten dann

$$\begin{aligned} \log \frac{1}{r} &= -\frac{1}{kT} \\ E &= r \frac{d}{dr} \log f(r) = \frac{\varepsilon_m \varphi' \left(\frac{\varepsilon_m}{kT} \right)}{1 - \varphi \left(\frac{\varepsilon_m}{kT} \right)} = \frac{3}{2} kT \left[1 - \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}}{1 - \varphi \left(\frac{\varepsilon_m}{kT} \right)} \right], \end{aligned} \quad (21a)$$

Wenn $\frac{\varepsilon_m}{kT}$ groß ist, so ist

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT \left[1 - \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\varepsilon_m}{kT} \right)^3 e^{-\left(\frac{\varepsilon_m}{kT} \right)}}{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \psi \left(\frac{\varepsilon_m}{kT} \right)} \right]. \quad (22b)$$

Daher ist gewöhnlich

$$\bar{E} \approx \frac{3}{2} k T,$$

außer bei etwas niedrigen Temperaturen, eine Tatsache, die stark abweicht von den Statistiken von Einstein oder Fermi. Die Entropie und freie Energie sind

$$S = k n \left\{ \log \frac{4\pi}{3 h^3} (2 m \varepsilon_m)^{3/2} V \left(1 - \varphi \left(\frac{\varepsilon_m}{k T} \right) \right) + \frac{\bar{E}}{k T} \right\},$$

$$F = - k n T \left\{ \log \frac{4\pi}{3 h^3} (2 m \varepsilon_m)^{3/2} V \left(1 - \varphi \left(\frac{\varepsilon_m}{k T} \right) \right) \right\}.$$

Wenn $\frac{\varepsilon_m}{k T}$ groß ist, verwandeln sich die Formeln in

$$S = k n \left\{ \log \frac{V}{h^3} (2 \pi m k T)^{3/2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \psi \left(\frac{\varepsilon_m}{k T} \right) + \frac{\bar{E}}{k T} \right) \right\}$$

$$F = - k n T \log \frac{V}{h^3} (2 \pi m k T)^{3/2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \psi \left(\frac{\varepsilon_m}{k T} \right) \right)$$

Daher ist

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{k n T}{V}.$$

Dies stimmt überein mit den nach anderen Statistiken erhaltenen Werten. Die spezifische Wärme der Gase ist

$$c_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 0,069 \left(\frac{\varepsilon_m}{k T} \right)^2 k n,$$

wenn $\frac{\varepsilon_m}{k T}$ klein ist.

$$c_v = \frac{3}{2} k n \left\{ 1 - \frac{8}{3 \sqrt{\pi}} \left(\frac{\varepsilon_m}{k T} \right)^5 e^{-\left(\frac{\varepsilon_m}{k T} \right)} \right\},$$

wenn $\frac{\varepsilon_m}{k T}$ groß ist.

Man sieht, daß die spezifische Wärme mit steigender Temperatur abnimmt und bei $T = \infty$ verschwindet. Wenn der Hoffmannsche Wert für die durchdringende Strahlung versuchsweise als die obere Grenze der Lichtfrequenz angenommen wird, so ist der numerische Wert für c_v leicht zu finden. So wird z. B. die spezifische Wärme im ordentlichen Zustand des Gases selbst bei $T = 3 \cdot 10^{11}$ Kelvin nur um $3 \cdot 10^{-2} \%$ beeinflusst. Daher ist in dieser Hinsicht kaum zu erwarten, daß ein entscheidendes Experiment zur Zeit ausgeführt werden kann. Dasselbe kann von dem außerordentlichen Zustand gesagt werden, d. h. die spezifische Wärme des Gases steigt an von 0 bis $\frac{3}{2} k n$, wenn T von $-\infty$ bis 0 geht.

Wenn unsere Annahme in der Sprache der neuen Wellenmechanik ausgesprochen wird, so sollte die Endlichkeit des Energiegehaltes durch

die des „Eigenwertes“ ersetzt werden. Die Resultate können jedoch ganz dieselben werden, wie die eben beschriebenen.

Fukuoka, Japan, Kyushu Imperial University, Dezember 1929.

(Eingegangen 6. Mai 1930.)

Über Strobaesthesia.

Von Richard Heilbrun und
Alfred Makower.

Mit Tafel XI.

Wenn sich zwei Beobachter mit der nötigen Vorsicht hintereinander in ein Wechselstromnetz von 220 Volt einschalten und jeder den Rücken seiner freien Hand gegen den des anderen legt, so empfinden beide — von einem Stromfluß von 10^{-5} Ampere an aufwärts — an den sich berührenden Handrücken ein unangenehmes Stechen. Dieses Stechen wächst mit wachsendem Strome und wird bei etwa 10^{-3} Ampere so lästig, daß der Versuch abgebrochen werden muß. Als Schutz und zur bequemen Veränderung der Stromstärke benutzt man zweckmäßig einen Drehkondensator von einigen Hundert Zentimetern Kapazität und zur Strommessung eine Gleichrichterröhre mit Gleichstromzeigern der entsprechenden Meßbereiche.

Eine neue von dem Stechen wohl unterschiedene Erscheinung tritt ein, wenn die Handrücken beider Beobachter sich, nicht ruhend, sondern

wandernd berühren, das heißt mit leichter Berührung übereinander fortgleiten.

Das Stechen hat sich jetzt verloren, für das Ströme von mindestens 10^{-5} Ampere an verantwortlich sind. An seine Stelle tritt eine andere Empfindung, die wir mit dem Ausdruck streifiges Gefühl beschreiben. Die bisher glatten Handoberflächen fühlen sich gegenseitig hart und holprig an, als ob auf ihnen streifenweise Erhöhungen und Vertiefungen entstanden wären. Es ist fast, als ob man über gerippten Sammt fortstreicht, jenen Corduroy genannten Webstoff, aus dem der Landsturm seine Uniformen erhielt. Der Unterschied des normalen zum streifigen Gefühl ist etwa der, wie er beim Entlangfahren an der gepflegten Hand einer Dame und der verarbeiteten eines Handwerkers empfunden würde oder an einem glasierten Tonscherben und einem unglasierten. Das streifige Gefühl wird noch wahrgenommen, wenn der Stromfluß auf 10^{-7} , selbst auf 10^{-8} Ampere und noch weiter gesunken ist. Offenbar wird es überhaupt nicht vom Stromfluß, sondern von der Aufladung der Handrücken durch die Wechselspannung des Netzes hervorgerufen.

Die Bedingungen für das Eintreten des streifigen Gefühls sind erstens die Verwendung von Wechselstrom — Gleichstrom kennt es nicht —, die zweite die Wanderberührung der beiden Handrücken oder der Fingerspitze, auch des Fingernagels des einen Beobachters mit dem Handrücken oder dem Nacken oder der Stirn oder der Ohrmuschel oder der trockenen Unterlippe des anderen.

Es genügt auch ein Beobachter, dessen Körper mit der einen Netzklemme verbunden ist, und der an einem gut isolierenden Griff eine über den Kondensator zur anderen Netzklemme führende Elektrode hält. Seine Haut hat das streifige Gefühl, sobald er sie mit der Elektrode wandernd berührt. Die Wanderberührung der Ohrmuschel ergibt einen leichten Summton. Strenge Bedingung in allen Fällen ist: die berührte Handfläche muß vollständig trocken sein. Die geringste Menge von Schweiß verjagt die Erscheinung.

Daß sie für verschiedene Beobachter verschiedenen stark fühlbar ist, nimmt nicht wunder. Das Gleiche ist auch sonst für elektrophysiologische Wirkungen bekannt, sei es, daß der Zustand der Haut, die Stärke der darunter liegenden Fettschicht oder sonstige körperliche Unterschiede der Beobachter ihre Rolle spielen. Jedenfalls ist das streifige Gefühl zweifelsfrei und immer wieder klar beobachtet. In der Literatur sind wir ihm nicht begegnet.

Man kann die Erscheinung auch sichtbar machen, wenn man die Hautfläche mit Lykopsamens bestreut und zwar, nachdem man ihn

zweckmäßig im Porzellantiegel mit der Bunsenflamme angebräunt hat, und mit der Elektrode oder dem Finger des zweiten Beobachters darüber fährt. Dann erhält man augenblicklich und in überraschender Weise das Streifenbild der Fig. 1, das durch dreimaliges, gleich schnelles Hinüberfahren entstanden ist. Auch auf dem Fingernagel lassen sich Streifenbilder erzeugen.

Nach dem Bisherigen muß der Leser das streifige, im Lykopsamensbild festzuhaltende Gefühl als eine recht seltene Erscheinung ansehen. Denn zu welchem Ende sollte sich jemand in einen Wechselstromkreis einschalten und ausgerechnet die trockene Haut mit dem zweiten Pol wandernd berühren? Trotzdem ist die Erscheinung gar nicht selten — und so haben wir sie entdeckt —. Die Ursache liegt in der großen Verbreitung des Wechselstromes und der bisher nicht beachteten Tatsache, daß ein elektrisches Heizkissen einen Kondensator darstellt. Heizdraht und Benutzer bilden die beiden Belegungen, die Spinn- und Webstoffe des Kissens das Dielektrikum. Rechnung und Versuch ergeben für die Kapazität unter Berücksichtigung der instabilen Natur des Heizkissens sich genügend deckende Werte. Was als Kapazität gemessen wird, sinkt mit zunehmender Trockenheit und beträgt für unsere Type *H* je nach Lage und Druck 168 bis 190 cm. Einzelheiten hierüber kann man in unserer Fabrikmitteilung Nr. 14 und in dem Bericht in Licht und Lampe Heft 3, 1930, nachlesen.

So liegt z. B. die Type *H* an einem Wechselstromnetz mit geerdetem Nullpunkt. Der einpolige Walzenschalter steht auf Null, so daß der nicht abgeschaltete Pol zur Phase führt. Das Kissen liegt auf dem Körper eines Kranken, der — im Bett — gut isoliert ist. Ein Angehöriger oder der Arzt steht, ganz wenig geerdet, neben dem Bett. Er gibt dem Kranken die Hand zum Gruße, fährt ihm streichelnd über die Stirn oder berührt ihn sonst leicht, um zu sehen, ob er Fieber habe. Kurz, er verursacht mit seiner ein wenig geerdeten Hand eine Wanderberührung der trocknen Haut des Kranken, der selbst isoliert über das Kissen als Kondensator mit dem Wechselstromnetz verbunden ist. Schon ist das streifige Gefühl da und die Besorgnis vor dem elektrisierenden Heizkissen, dem sich gut beobachtende Laien, auch die Bestimmungen des V.D.E. durchaus nicht entziehen können.

Das streifige Gefühl erklärt sich nun durch zwei Überlegungen, die sich miteinander vereinigen lassen. Die erste knüpft an die von den Herren Johnson und Rahbeck behandelte Erscheinung an, die sie in einem vor der Institution of Electrical Engineers in London am 26. Mai 1921 gehaltenen Vortrage ausführlich beschrieben

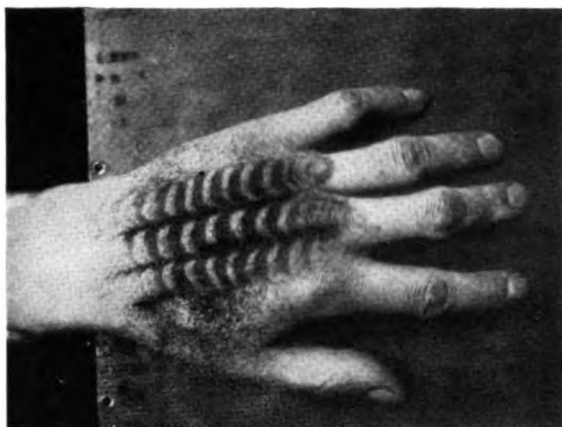


Fig. 1. Lycopodiumbild des streifigen Gefühls.

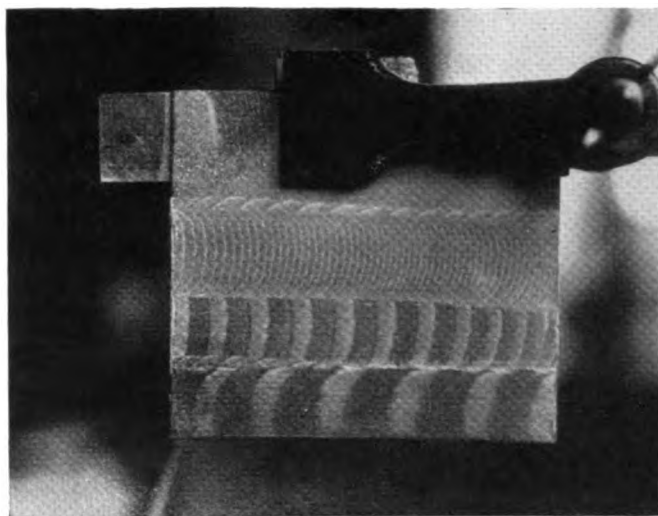


Fig. 2. Streifige Bilder auf Schiefer.

haben (siehe deren Journal Vol. 61 vom Juli 1923 und ETZ 1922, S. 587, auch Zeitschr. f. Techn. Physik 1921, S. 315). Dort handelt es sich um auffallend starke elektrostatische Anziehung zwischen Leiter und Halbleiter, bei uns um das Gleiche oder um die zwischen zwei Halbleitern. In beiden Fällen genügt die Leitfähigkeit des Halbleiters, zum Beispiel der menschlichen Haut, zur Bewegung der Ladungen und der große Widerstand auf der Oberfläche zur Verhinderung ihres Ausgleiches. Infolge dessen kann deren Luftabstand ganz außerordentlich klein und damit nach Coulomb die elektrostatische Anziehung unvermutet groß sein. Andere Spekulationen über die Natur der Halbleiter sind mäßig. Leitvermögen ausreichend zur Ladung und doch Oberflächenwiderstand ausreichend, den Ausgleich der entgegengesetzten Elektrizitäten zu verhindern. Schon kleine Mengen Feuchtigkeit verkleinern den notwendigen Oberflächenwiderstand.

Wenn dem so ist, dann sollte sich die Streifenerscheinung nicht auf die menschliche Haut beschränken, sondern in ähnlicher Weise mit andern Halbleitern wiederholen lassen. Fig. 2 zeigt sie auf einer gewöhnlichen Schiefertafel, die mit dem einen Pol eines Wechselstromnetzes verbunden und über deren Lycopodiumbelag ein mit dem zweiten Pol verbundener Leiter oder Halbleiter hingleitet. Als solche dienen gleich gut ein Kupferstab, eine Kohlebürste, ein Finger, ein mit einem Lederhandschuh bekleideter Kupferstab, ein Schiefergriffel, ein Stück Knochen, oder selbst ein frischer Pflanzenstiel.

Je schneller die Wanderberührung stattfindet, um so größer die Entfernung der Wellenkämme, die die Anhäufung des Lycopodiums auf der Schiefertafel bildet, und um so kleiner ihre Anzahl. Um festzustellen, ob die Anhäufung des Lycopodiums dem Maximal- oder dem Nullwert des Potentials entspricht, benutzt man pulsierenden Gleichstrom, der entsprechende Bilder liefert. Ein rotierender Kontakt, dessen Drehzahl leicht verstellt werden kann, erzeugt pulsierenden Gleichstrom verschiedener Unterbrechungszahl und Kontaktdauer. Bei langsamem Pulsieren sieht man an einer vorgeschalteten Lampe deutlich, daß bei der Wanderberührung die maximale statische Anziehung des Fingers

den Lycopodiumsamen durch den vermehrten Auflagedruck periodisch fortwischt, der Nullwert ihn liegen läßt. Die Wellenkämme entsprechen somit den Nullwerten, die freie Tafelfläche den höheren Werten von Potential und Anziehung. Benutzt man nur einen Halbleiter und kehrt Leiter und Halbleiter um, läßt also über ein dünnes Metallblech (Zink von 0,3 mm) einen Schieferstab wandern, so hört man die Stärke der Anziehung an dem schon von Johnson und Rahbeck beobachteten Klappern. Metallblech und Schieferstab schlagen offenbar periodisch mit erheblicher Kraft gegeneinander.

Unsere Erscheinung ist aber erst zur Hälfte durch die bei Verwendung von Halbleitern auftretenden auffallend großen statischen Anziehungskräfte erklärt. Die völlige Aufklärung ergibt sich, wenn man an stroboskopische Erscheinungen denkt. Das Auge sieht in Folge der Trägheit seiner Nerven einen Körper gleichmäßig und ohne Flimmern von einer Wechselstromlichtquelle — besonders Bogen- oder Glimmlampe — beleuchtet, wenn die Periodenzahl des speisenden Wechselstromes genügend hoch ist. Weiter ist nötig, daß Lampe und Körper in Ruhe sind. Sobald sich aber eines von beiden bewegt, werden die einzelnen trägen Sehnerven nacheinander von Wechselstromlicht verschiedener Phase getroffen. Sie nehmen alsdann eine streifige Reihenfolge einzelner beleuchteter Körper und dazwischen Dunkelheit wahr.

Wir meinen, daß das streifige Hautgefühl in gleicher Weise entsteht, wie die streifigen Bilder und haben deshalb dem alten Ausdruck Stroboskopie und stroboskopische Erscheinung den neuen: Strobaesthesia und strobaesthetische Erscheinung nachgebildet. Dem Bewegungssehen entspricht nach Art seiner Entstehung das Bewegungsfühlen. Die Haut fühlt gewissermaßen durch eine Zeitlupe. Die sich sonst überlagernden Maxima und Minima des anziehenden Potentials werden durch die Wanderberührung voneinander getrennt und jedes für sich wahrgenommen. Die Analogie von Stroboskopie und Strobaesthesia ist außerordentlich weitgehend.

(Eingegangen 26. April 1930.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Legierungen des ternären Systems Eisen—Nickel—Kobalt.

Von Heinrich Kühlewein.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Strukturdiagramm	626
Eisen	
Nickel	
Kobalt	
Die binären Systeme	627
Eisen—Nickel	
Eisen—Kobalt	
Nickel—Kobalt	
Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt	628
Polymorphe Umwandlungen	
Magnetische Umwandlungen	
Isotherme Umwandlungen	
Die A_4 -Umwandlung	
Schmelzpunkte	
Zusammenfassung	
Verschiedene spezifische Eigenschaften	631
Spezifischer elektrischer Widerstand	
Thermische Leitfähigkeit	
Wärmeausdehnung	
Spezifische Wärme	
Spezifisches Gewicht	
Elastizitäts- und Torsionsmodul	
Mechanische Härte	
Magnetische Eigenschaften	634
Magnetisierungsintensität	
Permeabilität	
Koerzitivkraft, Remanenz und Hysterese- verlust	
Magnetostriktion	
Zusammenfassung	638

Folgende Arbeit soll einen Überblick geben über sämtliche bis jetzt festgestellten Eigenschaften der Legierungen des ternären Systems aus den drei ferromagnetischen Elementen Eisen, Nickel und Kobalt.

Es sei zu Anfang erwähnt, daß auf eine Beschreibung der Reinheit der Legierungen, die von den einzelnen Autoren verwendet wurden, verzichtet werden mußte, da hierauf in den meisten Arbeiten nicht oder nur unvollständig eingegangen wurde. Der Zweck dieser Arbeit soll sein, einen in der Hauptsache qualitativen Einblick in die Verhältnisse des Eisen—Nickel—Kobalt-Systems zu geben. Nicht übereinstimmende Versuchsergebnisse sind entweder im Text erwähnt oder aus den beigegebenen Figuren ersichtlich.

Strukturdiagramm.

Das Strukturdiagramm ist zum Verständnis der meisten Eigenschaften wichtig. Daher wird dies zum Anfang etwas eingehender behandelt.

Zuerst werden der Übersicht halber die Umwandlungspunkte der Ausgangsmetalle, dann die Strukturdiagramme der binären Legierungs-

systeme und zuletzt des ternären Systems beschrieben.

Eisen: Reines Eisen hat bei niedrigen Temperaturen die Form des α -Eisens, ein raumzentriert kubisches Gitter. Bei 780° findet die sogenannte A_2 -Umwandlung¹⁾, die magnetische Umwandlung des α -Eisens in das β -Eisen statt. Das β -Eisen unterscheidet sich vom α -Eisen nach den heutigen Kenntnissen hinsichtlich der Struktur nicht, jedoch ist das β -Eisen unmagnetisch.

Man spricht jetzt häufig nur mehr von α -Eisen, magnetischem oder unmagnetischem, da ja das β -Eisen keine besondere Modifikation des Eisens darstellt. Wir wollen im folgenden ebenfalls diese Bezeichnungsweise beibehalten. Unter α -Eisen verstehen wir demnach Eisen mit raumzentriert kubischen Gitter, das seinen Curiepunkt bei 780° hat.

Bei 906° ist eine polymorphe Umwandlung, die sogenannte A_3 -Umwandlung; das raumzentriert kubische Gitter des α -Eisens geht in das flächenzentriert kubische des γ -Eisens über (1). Die γ -Eisenstruktur bezeichnet man auch als „Austenit“-Struktur. Bei 1410° findet wieder eine polymorphe (A_4 -)Umwandlung statt, das γ -Eisen geht über in das δ -Eisen, welches die gleiche Struktur wie α -Eisen besitzt und wie dieses oberhalb des Curiepunktes stark paramagnetisch ist (2).

Der Schmelzpunkt des Eisens ist 1530° .

Nickel: Nickel hat einen Umwandlungspunkt bei 340° , der der A_2 -Umwandlung des Eisens entspricht; α -Nickel geht in das unmagnetische β -Nickel über. α - wie β -Nickel haben flächenzentriert kubisches Gitter, also „Austenit“-Struktur (3).

Von Nickel ist bis jetzt keine polymorphe Umwandlung bekannt. Die Bezeichnung α - und β -Nickel wird im folgenden, wie bei Eisen, nicht gebraucht, da die magnetische Umwandlung auch mit keiner Strukturänderung verknüpft ist. Es wird daher nur mehr von magnetischen bzw. unmagnetischem Nickel gesprochen. Vielleicht wäre es zweckmäßig das Nickel, da es die gleiche Struktur, wie das γ -Eisen besitzt, mit γ -Nickel, magnetisch und unmagnetisch, zu bezeichnen.

Der Schmelzpunkt des Nickels liegt bei 1450° .

Kobalt: Reines Kobalt hat ein hexagonales dicht gepacktes Gitter, das bei 430° (4), nach anderen Messungen (5) bei 477° , in ein flächenzentriert kubisches übergeht.

1) Die A_1 -Umwandlung, die bei 767° liegt, bezieht sich auf das System Eisenkohlenstoff; sie bleibt daher im folgenden unberücksichtigt.

Wir bezeichnen das hexagonale Kobalt mit H -Kobalt, das flächenzentriert kubische, analog dem Eisen, mit γ -Kobalt, und die polymorphe Umwandlung mit H -Umwandlung.

Beide Kobaltmodifikationen sind ferromagnetisch. Die magnetische (A_2)-Umwandlung ist erst bei 1100° . Sie ist vollkommen analog der A_2 -Umwandlung bei Nickel.

Der Schmelzpunkt des Kobalts ist 1480° .

Die binären Systeme.

Eisen—Nickel (Fig. 1): Von Eisen ausgehend wird bei Zimmertemperatur mit zunehmenden Nickelgehalt bis 15 Proz. Ni Nickel im α -Eisen homogen gelöst (Gebiet I). Bei

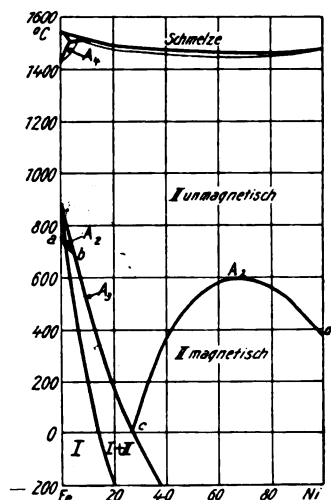


Fig. 1. Das binäre System Eisen—Nickel: Strukturdiagramm.

weiterem Zusatz von Nickel beginnt das Gebiet I + II, ein heterogenes Gemisch aus gelöstem Nickel in α -Eisen und einer festen Lösung von Nickel und γ -Eisen. Von der A_3 -Umwandlungslinie ab, die von 906° bei reinem Eisen bis etwa 28 Proz. Ni bei Zimmertemperatur verläuft, bis zum reinen Nickel (Gebiet II) besteht eine ununterbrochene Reihe homogener Mischkristalle von γ -Eisen und Nickel.

Bei etwa 29 Proz. Ni und 0° auf der A_3 -Linie beginnt die magnetische (A_2)-Umwandlung im Gebiet II, die bei 65 Proz. Ni ein Maximum bei etwa 600° erreicht und von da nach dem A_2 -Punkt von Nickel (340°) abfällt. Die A_2 -Umwandlung von reinem α -Eisen erreicht mit steigendem Nickelgehalt, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, ihr Ende beim Schnittpunkt mit der A_3 -Linie.

Der Curiepunkt oder die magnetische Umwandlung wird demnach begrenzt durch die Linien zwischen den Punkten a — b — c — d . Die beiden A_2 -Umwandlungen bedeuten hinsichtlich

der Struktur keine Änderung, während die A_3 -Umwandlungslinie die endgültige Umwandlung des α -Eisens in das γ -Eisen anzeigt.

Der Schmelzpunkt des Systems Eisen—Nickel hat ein flaches Minimum bei etwa 70 Proz. Nickel.

Literatur: (3) und (6—16).

Die A_4 -Umwandlung kurz vor dem Schmelzpunkt in der Eisenecke wird erst unter dem ternären System besprochen.

P. Weiß (17) schließt auf Grund seiner Magnetentheorie und der von ihm errechneten Curieschen Konstanten auf die Verbindung Fe_2Ni . Das von oben genannten Forschern angegebene Strukturdiagramm läßt diesen Schluß jedoch nicht zu.

Eisen—Kobalt (Fig. 2): Wieder von Eisen ausgehend wird Kobalt in α -Eisen homogen gelöst, und zwar bei Raumtemperatur bis etwa 79 Proz. Co (Gebiet I); hier setzt längs der A_3 -Linie, die der A_3 -Linie im System Eisen—Nickel entspricht, das Gebiet II, eine feste Lösung von γ -Eisen und γ -Kobalt, die homogene Mischkristalle bildet und flächenzentriert kubisches Gitter hat, ein. Dieses Gebiet ist analog dem Gebiet II im Eisen—Nickel-System. Die Grenze der Gebiete I und II, die A_3 -Linie, beginnt im

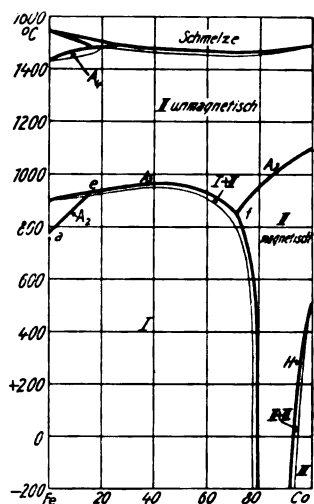


Fig. 2. Das binäre System Eisen—Kobalt: Strukturdiagramm.

A_3 -Punkt des Eisens, steigt mit wachsendem Nickelgehalt wenig an, um dann steil abzufallen.

Reines Kobalt hat ein dichtgepacktes hexagonales Gitter, wie oben erwähnt, in das sich Eisen bis zu 6 Proz. homogen löst (Gebiet III). Dieses Gebiet geht in die feste homogene Lösung II zwischen 6 Proz. Fe bei -200° und dem polymorphen Umwandlungspunkt von Kobalt längs der H -Umwandlung über.

Die heterogenen Übergangsgebiete zwischen den Gebieten I und II, und III und II sind wie aus der Fig. 2 ersichtlich sehr schmal.

Bei 70 Proz. Co und 850° beginnt auf der A_3 -Linie die magnetische (A_2 -)Umwandlung im Gebiete II, die sich bis zum Curiepunkt des Kobalts bei 1100° erstreckt. Die A_2 -Umwandlung im α -Gebiet in der Eisenecke erreicht bei Kobaltzusatz ähnlich wie bei Nickelzusatz bei 15 Proz. Co und 930° mit dem Schnittpunkt der A_3 -Linie ihr Ende. Die magnetische Umwandlung wird demnach begrenzt durch die Linien zwischen den Punkten $a-e-f-g$.

Die Schmelzkurve hat ein schwaches Minimum bei etwa 65 Proz. Co.

Literatur: (3), (15), (18) und (19).

P. Weiß (17) und A. Preuß (20) bestimmen ähnlich Fe_2Ni die Verbindung Fe_2Co . Das Strukturdiagramm läßt diese jedoch ebenfalls nicht erkennen.

Die A_4 -Umwandlung wird erst, wie schon gesagt, im „ternären System“ behandelt.

Nickel—Kobalt (Fig. 3): In der Kobaltecke ist unterhalb der Linie -200° , 66 Proz. Co und etwa $+450^\circ$, 100 Proz. Co (H -Linie) Nickel im hexagonalem Kobalt homogen gelöst. Oberhalb dieser H -Linie bis zu reinem Nickel ist wieder eine feste homogene austenitische (γ -)Lösung,

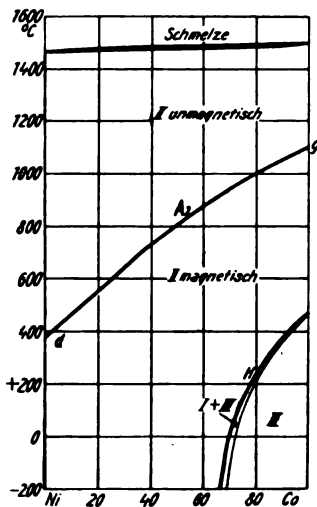


Fig. 3. Das binäre System Nickel—Kobalt: Strukturdiagramm.

d. h. eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, die ein flächenzentriert kubisches Gitter aufweisen.

Dieses Gebiet (II) erfährt die magnetische Umwandlung längs der Curielinie $g-d$, die wieder mit keiner Strukturänderung verknüpft ist.

Die Schmelzkurve geht fast in einer Ge-

raden von Schmelzpunkt des Kobalts zu dem des Nickels.

Literatur: (3), (15), (17) und (21—23).

Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt.

Das Strukturdiagramm des ternären Systems ist von T. Kasé (15) ausführlich untersucht worden. Nach der Beschreibung der drei binären Systeme ist das Gleichgewichtsdiagramm des ternären Systems leicht verständlich.

Fig. 4 stellt dieses Strukturdiagramm ohne die Schmelzpunkte räumlich dar. Als Grundfläche dient das van t'Hoffsche Dreieck, das

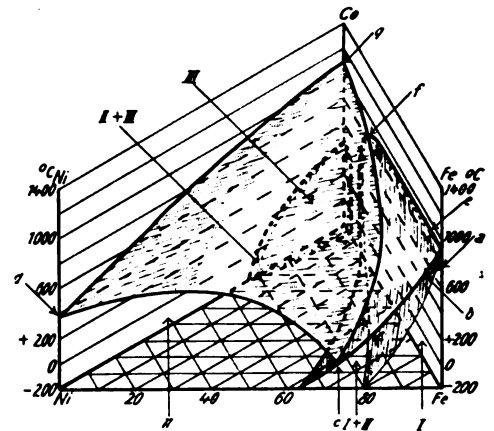


Fig. 4. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Strukturdiagramm. (Ohne Schmelzpunkte.)

die jeweilige prozentische Zusammensetzung der Legierungen abzulesen gestattet. Die Ordinate stellt die Temperatur von -200° an dar, so daß also die Grundfläche bei -200° liegt. Die Vorderfläche in der Figur ist wieder das binäre System Eisen—Nickel (spiegelbildlich zu Fig. 1), die linke hintere Fläche das binäre System Nickel—Kobalt (Fig. 3) und die rechte hintere Fläche das System Eisen—Kobalt (spiegelbildlich zu Fig. 2). Der Übersicht wegen sind die Ordinaten für die Angabe der Zusammensetzung überhaupt, sowie die Temperaturlinien vorne, im Eisen—Nickel-System, weggelassen.

Polymorphe Umwandlungen: Die Eisenecke bildet eine feste homogene Lösung von Nickel und Kobalt im raumzentriert kubischen (α -)Eisen (Gebiet I). Anschließend ist das heterogene Gemisch (I + II) aus dieser genannten festen Lösung und einer festen Lösung von Nickel, γ -Kobalt und γ -Eisen, das von der A_3 -Fläche begrenzt wird. Gebiet II stellt den gesamten Raum einer ununterbrochenen Mischkristallreihe der homogenen festen Lösung

aus γ -Eisen, Nickel und γ -Kobalt dar. In der Kobaltecke befindet sich die feste homogene Lösung von Eisen und Nickel im hexagonalen Kobalt (Gebiet III). An dieses schließt sich das schmale heterogene Übergangsgebiet (II + III) von III nach II, dessen Grenze nach Gebiet II durch die H -Umwandlungsfläche gegeben ist. Quantitative Angaben sind schon in der Beschreibung der binären Systeme gegeben.

Das gesamte ternäre Legierungssystem Eisen—Nickel—Kobalt bildet demnach in der Hauptsache eine ununterbrochene Mischkristallreihe mit flächenzentriert kubischem Gitter; nur die Eisen- und die Kobaltecke haben bei niedrigen Temperaturen eine polymorphe Umwandlung.

Fig. 5 stellt einen horizontalen Schnitt durch das Strukturdiagramm des ternären Systems bei

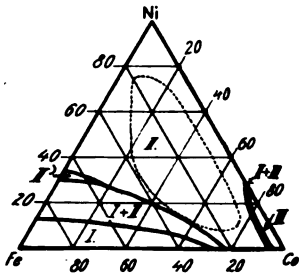


Fig. 5. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Strukturdiagramm bei gewöhnlicher Temperatur.

- I. Feste Lösung von Ni und Co in α - Fe .
 - II. „ „ „ „ Ni , Co und γ - Fe . (magn.)
 - II'. „ „ „ „ Ni , Co und γ - Fe . (unmagn.)
 - III. „ „ „ „ Ni und Fe in hexagonalem Co .
- | Gebiet der Perminvarlegierungen
nach Elmen.

gewöhnlicher Temperatur dar, um die Übersicht bei der Besprechung der Eigenschaften zu erleichtern.

Magnetische Umwandlungen: Die Curiefläche (A_2) im Gebiet II beginnt an den A_2 -Umwandlungslinien im γ -Gebiet der drei binären Systeme. Sie ist, wie aus Fig. 4 ersichtlich nach oben konvex; das Maximum zieht sich von Kobalt herab nach dem Maximum der A_2 -Linie im Eisen—Nickel-System bei etwa 65 Proz. Ni . Die A_2 -Fläche in der Eisenecke bildet ein kleines Dreieck (Punkte $a-b-e$). Beide A_2 -Flächen finden ihr Ende an der Schnittlinie mit der A_3 -Umwandlungsfläche. Zwischen diesen Schnittlinien ist die A_3 -Umwandlung identisch mit der magnetischen Umwandlung. D. h. beim Übergang von der α - in die γ -Struktur wird magnetisches Material mit raumzentriert kubischem Gitter oder anders ausgedrückt Material, das unterhalb der „ α -Curiefläche“ liegt, umgewandelt in ein unmagnetisches Material mit flächen-

zentriert kubischem Gitter, d. h. Material, das über der „ γ -Curiefläche“ liegt.

Die magnetische Umwandlung im System Eisen—Nickel—Kobalt wird demnach begrenzt durch die Punkte $a-b-c-d-e-f-g$, d. h. durch 1. die A_2 -Fläche $a-b-e$, 2. den Teil der A_3 -Fläche $b-c-f-e$ und 3. die große Curiefläche $c-d-g-f$.

Man bezeichnet γ -Eisen schlechthin als unmagnetisch. Bei reinem Eisen trifft dies auch zu, während γ -Eisen in homogenen Mischkristallen von γ -Eisen, Nickel und γ -Kobalt, natürlich unterhalb des Curiepunktes, durchaus als ferromagnetisch anzusprechen ist.

Isotherme Umwandlungspunkte: Fig. 6 zeigt die isothermen Umwandlungspunkte, gezeichnet nach einer Veröffentlichung von T. Kasé (15). Eingetragen sind die beiden A_2 -Umwandlungen, die A_3 - und die H -Umwandlung. Der Beginn der heterogenen Gebiete, von α -Eisen und hexagonalem Kobalt ausgehend, sind in der Zeichnung nicht dargestellt. Die Punkte gleicher Umwandlungstemperaturen für jede Umwandlungsart sind durch Linien miteinander verbunden und auf ein van t'Hoff'sches Dreieck projiziert. Diese Darstellung hat den Vorteil großer Übersichtlichkeit; ferner sind die Umwandlungstemperaturen für jede Legierung im ternären System bei leichtem Interpolieren ohne weiteres abzulesen. Z. B. die Umwandlungstemperaturen

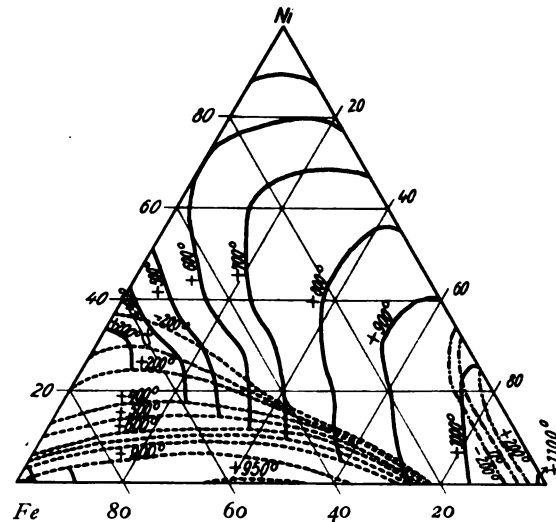


Fig. 6. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Isotherme Umwandlungspunkte.

- A_2 -Umwandlung
- - - A_3 - „
- . - H - „

einer Legierung von 50 Proz. Fe , 15 Proz. Ni und 35 Proz. Co sind: A_3 -Umwandlung bei 450° , Curiepunkt bei etwa 575° . Diese Darstellung

wird daher auch bei der Besprechung der Eigenschaften des ternären Systems beibehalten.

Die A_4 -Umwandlung: Es bleibt noch die A_4 -Umwandlung in der Eisenecke, die bei der Besprechung der binären Systeme unberücksichtigt geblieben ist, zu beschreiben. Im Eisen—Nickel-System steigt die Temperatur der A_4 -Umwandlung, der Umwandlung von γ - in δ -Eisen, mit wachsendem Nickelgehalt bis 3,5 Proz. Ni an. Hier (Punkt k in Fig. 7) tritt eine peri-

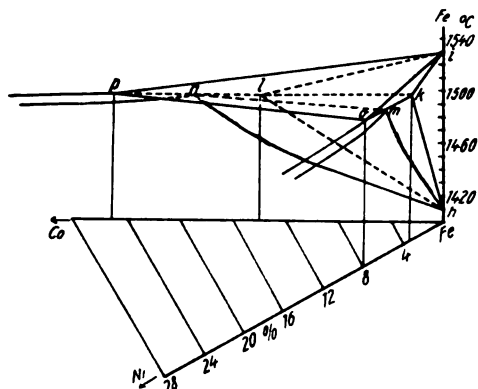


Fig. 7. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Strukturdiagramm der Eisenecke oberhalb 1400°.

tektische Reaktion bei 1510° ein, die von 3,5 und 8 Proz. Ni begrenzt wird — Punkte $k-m-o$. Im Eisen—Kobalt-System sind ähnliche Verhältnisse gegeben. Hier verläuft die peritektische Reaktion bei 1495° zwischen 14 und 25 Proz. Co ($l-n-p$). Im ternären System Eisen—Nickel—Kobalt verläuft die peritektische Reaktion längs der Linie $m-n$, die Reaktion ist also eine „einvariante“ Umwandlung, während die gleiche Reaktion in den binären Systemen eine „nicht variante“ Reaktion darstellt. (Siehe T. Kasé (15).) Die peritektische Temperatur fällt also allmählich von m nach n ab. Die Fläche $i-o-p$ ist der „Liquidus“ und $i-k-l$ der „Solidus“ für die feste δ -Lösung. Längs der Kurve $m-n$ reagiert die Schmelze mit der festen γ -Lösung, indem direkt beim Abkühlen die feste γ -Lösung gebildet wird. Im Falle der Legierungen im Raume $i-k-l-o-p$ existiert die Schmelze und die feste δ -Lösung nebeneinander, im Raume $h-i-k-l$ ist nur die feste δ -Lösung vorhanden, während im Raume $h-k-l-m-n$ ein Gemisch von fester γ - und δ -Lösung besteht.

Zusätze zu Eisen: Nach A. Heinzel (2) ergeben Zusätze zu Eisen von Elementen der 7., 8., 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems eine Erweiterung des γ -Feldes, während eisenlösliche Elemente der 3.—6. Gruppe eine Verkleinerung desselben verursachen.

Dies ist auch im System Eisen—Nickel—Kobalt im allgemeinen zu beobachten. Die γ - δ -Umwandlung des Eisens steigt bei Zusatz von Nickel, Kobalt oder beiden bis zur peritektischen Temperatur, während die A_3 -Umwandlungsfläche mit steigendem Zusatz stark abfällt. Lediglich im binären System Eisen—Kobalt steigt die A_3 -Umwandlung mit steigendem Kobaltzusatz zu Eisen zuerst etwas an. Bei geringen Nickelzusätzen zu diesen Eisen—Kobalt-Legierungen liegt die A_3 -Fläche jedoch bereits unterhalb des A_3 -Punktes von Eisen.

Schmelzpunkte: Fig. 8 veranschaulicht die isothermen Schmelzpunkte des Eisen—Nickel—Kobalt-Systems (T. Kasé (15)). Der Schmelzpunkt fällt kontinuierlich von den drei Komponenten ausgehend in ein flaches „Tal“, das seinerseits vom Minimum des Schmelzpunktes im Eisen—Kobalt-System zum Minimum im Eisen—Nickel-System abfällt.

Zusammenfassung: Zusammenfassend kann aus dem Strukturdiagramm des Eisen—Nickel—Kobalt-Systems gesagt werden: Es existiert weder ein binäres noch ein ternäres Eutektikum noch eine Verbindung. Sämtliche Legierungen, mit Ausnahme der Eisenecke, in der bei hohen Temperaturen zuerst ein Peritektikum in Verbindung mit einer polymorphen Umwandlung auftritt, bilden nach der vollständigen Erstarrung eine kontinuierliche feste „ γ “-Lösung,

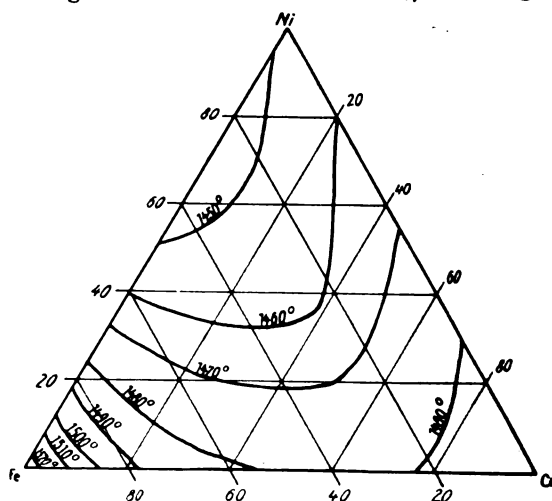


Fig. 8. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Isotherme Schmelzpunkte nach Kasé °C.

die flächenzentriert kubisches Gitter aufweist. Nach weiterem Erkalten geht diese γ -Lösung durch die magnetische Umwandlung. In der Eisen- und Kobalt-Ecke findet außerdem noch je eine polymorphe Umwandlung statt, die von, teilweise erheblich breiten, heterogenen Übergangsgebieten eingeschlossen werden. Die feste

γ -Lösung geht in der Eisenecke in eine feste Lösung von raumzentriert kubischen Gitter (α -Modifikation), in der Kobaltecke in eine feste Lösung mit hexagonal dicht gepacktem Gitter über.

Verschiedene spezifische Eigenschaften.

Im Folgenden sind die verschiedensten elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften des ternären Legierungssystems Eisen—Nickel—Kobalt, soweit sie aus der Literatur entnommen werden konnten, zusammengestellt und deren Verlauf in Abhängigkeit vom Strukturdiagramm nach Möglichkeit erläutert. Wenn nicht besonders darauf hingewiesen wird, gelten alle Meßergebnisse für normale Raumtemperatur.

Spezifischer Widerstand: In Fig. 9 ist der Versuch gemacht worden, die Ergebnisse

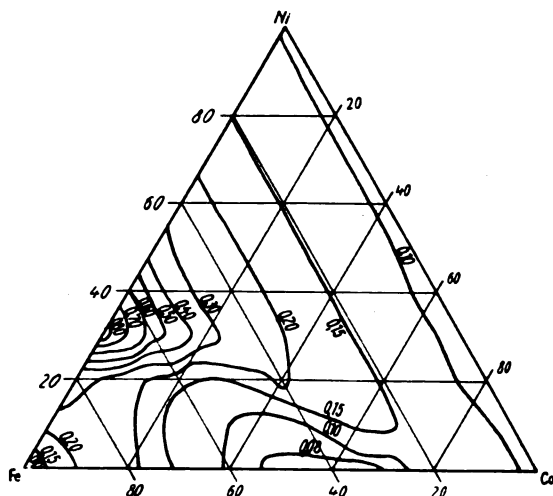


Fig. 9. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Linien gleichen spezifischen Widerstandes, $\sigma \cdot 10^4 \text{ Ohm}$.

verschiedener Forscher wenigstens qualitativ zusammen aufzutragen. Es wurden hierbei die Punkte mit gleichem spezifischen Widerstande miteinander verbunden.

Vor allem fällt das hohe und spitze Maximum bei 30 Proz. Ni und 70 Proz. Fe auf. Dieses Maximum scheint sich längs der A_3 -Umwandlungslinie, also nach etwa 20 Proz. Fe , 80 Proz. Co hinzuziehen, wie sich dies aus den Spitzen der einzelnen „Isoohmen“, bei Vergleichung mit Fig. 5 erkennen läßt.

Der Widerstand ist nur im Gebiete der heterogenen Mischkristalle (Gebiet I und II) durch vorhergehende verschiedene Wärmebehandlungen beeinflussbar, wie dies K. Honda (24) im Eisen—Nickel-System nachweist; für den gesamten qualitativen Verlauf in Abhängigkeit von der prozentualen Zusammensetzung ist dies jedoch unwesentlich.

Im Eisen—Nickel-System steigt der Widerstand von beiden Komponenten ausgehend bis zum erwähnten Maximum bei 30 Proz. Ni (R. Vogel (9); K. Honda (24); F. Ribbeck (25)).

Das Nickel—Kobalt-System weist nach H. Masumoto (26) im Verlauf des spezifischen Widerstandes ein kleines Minimum bei etwa 75 Proz. Co auf, das jedenfalls der Umwandlung von hexagonalem in flächenzentriert kubisches Kobalt entspricht. A. Schulze (21) findet dagegen drei Minima bei etwa 20, 60 und 80 Proz. Co , die nach seinen Messungen auch im Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit auftreten: Schulze schließt hieraus auf die Verbindungen Ni_4Co , Ni_3Co_3 und $NiCo_4$. Hierauf wird bei der Zusammenfassung aller Eigenschaften nochmals eingegangen werden. Weitere Literatur: G. W. Elmen (27).

Der Verlauf des Widerstandes im Eisen—Kobalt-System bringt die bis jetzt in keinem anderen Legierungssystem bekannte Erscheinung, daß der spezifische Widerstand einer Reihe von Legierungen, etwa zwischen 45 und 70 Proz. Co , kleiner ist als der spezifische Widerstand beider Ausgangsmetalle. Diese Anomalie wird von mehreren Forschern bestätigt (A. Schulze (21); G. W. Elmen (27); K. Honda (28)).

K. Honda findet über den ganzen Verlauf ein Minimum bei etwa 65 Proz. Co , während A. Schulze drei Minima, bei 33, 52 und 68 Proz. Co — ein viertes bei 40 Proz. Co erscheint zweifelhaft — findet. Die gleichen Minima treten nach Schulze auch im Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit auf. In ähnlicher Weise wie beim Nickel—Kobalt-System schließt daher Schulze auf die Verbindungen Fe_2Co , $FeCo$, $FeCo_2$ und eventuell auch auf Fe_3Co_2 . Auf die möglichen Verbindungen wird im Zusammenhang, wie oben erwähnt, später eingegangen werden.

Als sicher geht aus allen Messungen hervor, daß der spezifische Widerstand zwischen 45 und 70 Proz. Co kleiner ist als der beider Komponenten.

Dieses Minimum wird aus dem Vergleich mit dem Strukturdiagramm verständlich: Man darf beim Verlaufe des spezifischen Widerstandes im α -Gebiet des Eisen—Kobalt-Systems nicht den spezifischen Widerstand des hexagonalen Kobalts zum Vergleich heranziehen, sondern muß eine Legierung, deren Zusammensetzung an der A_3 -Umwandlung liegt, als eine Legierung aus α -Kobalt mit 28 Proz. α -Eisen betrachten. Bei dieser Anschauungsweise fügt sich der Verlauf der Leitfähigkeit im Eisen—Kobalt-System durchaus in die bei anderen binären Legierungen bekannten Regeln.

Thermische Leitfähigkeit: Bis jetzt ist nur die thermische Leitfähigkeit der drei binären

Systeme untersucht. Nach K. Honda (24) ist der Verlauf derselben im Eisen—Nickel-System vollkommen parallel mit der elektrischen Leitfähigkeit. Auch die Beeinflussbarkeit der thermischen Leitfähigkeit durch die Wärmebehandlung verläuft im selben Sinne wie die der elektrischen Leitfähigkeit. Im Eisen—Kobalt-, wie auch im Nickel—Kobalt-System ist der Verlauf der thermischen ebenfalls dem der elektrischen Leitfähigkeit parallel (K. Honda (28)).

Auf der Eisen—Kobalt-Achse tritt ein starkes Maximum bei etwa 62 Proz. Co auf, das wieder höher als die thermische Leitfähigkeit beider Komponenten liegt, während das Nickel—Kobalt-System ein schwaches Maximum bei etwa 74 Proz. Co aufweist (H. Masumoto (28)). Nach vorliegenden Ergebnissen ist anzunehmen, daß der Verlauf der thermischen Leitfähigkeit auch im ganzen ternären System Eisen—Nickel—Kobalt dem der elektrischen Leitfähigkeit parallel verläuft.

Wärmeausdehnung: Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist nur von den drei binären Systemen bekannt.

Im Eisen—Nickel-System (Fig. 10) verläuft der Ausdehnungskoeffizient, von Eisen ausgehend, im Gebiete des α -Eisens ziemlich konstant; im heterogenen Übergangsgebiete weichen die Meßergebnisse der einzelnen Forscher, wie aus der

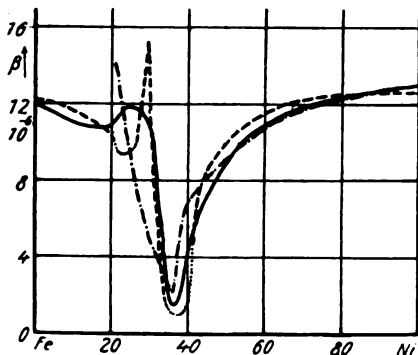


Fig. 10. Das binäre System Eisen—Nickel: Thermischer Ausdehnungskoeffizient.

— nach Honda und Miura
 --- „ Schulze
 - . - . „ Vogel.

Figur ersichtlich ist, sehr erheblich voneinander ab. Übereinstimmend wird dann in der Nähe der A_3 -Umwandlung ein tiefes Minimum gefunden; von hier aus steigt sodann der Ausdehnungskoeffizient nach Nickel zu wieder an (R. Vogel (15); K. Honda u. S. Miura (29); A. Schulze (30); C. E. Guillaume (31); K. Honda u. Y. Okubo (32)).

Das tiefe Minimum der thermischen Ausdehnung liegt bei 64 Proz. Fe und 36 Proz. Ni. Diese Legierung findet in der Technik als Invar

wegen ihrer geringen thermischen Ausdehnung ($\beta = 1,6 \cdot 10^{-6}$) weitgehendste Verwendung (z. B. Uhrenpendel).

Im Eisen—Kobalt-System geht der Ausdehnungskoeffizient von Eisen nach Kobalt zuerst durch ein flaches Minimum (Fig. 11), in dem

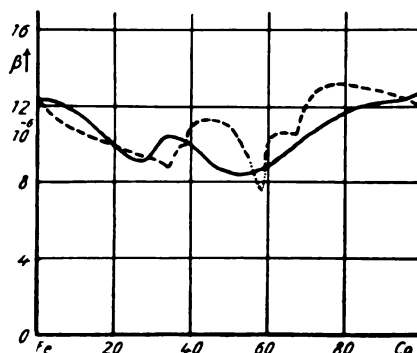


Fig. 11. Das binäre System Eisen—Kobalt: Thermischer Ausdehnungskoeffizient.
 — nach Masumoto und Nava
 --- „ Schulze.

selbst ein kleines Maximum bei etwa 33 Proz. Co auftritt, um von da an nach Kobalt wieder anzusteigen (H. Masumoto (4); K. Honda und Y. Okubo (32); H. Masumoto u. S. Nava (33)). Nach A. Schulze (30) liegt das erwähnte Maximum bei etwa 45 Proz. Co. Interessant ist, daß nach den Messungen von H. Masumoto das Maximum des Temperaturkoeffizienten in Abhängigkeit von der Legierung bei steigender Temperatur zwischen 300 und 400° C zu verschwinden scheint.

Die Meßergebnisse im Eisen—Kobalt-, wie auch im Nickel—Kobalt-System (Fig. 12) (Lite-

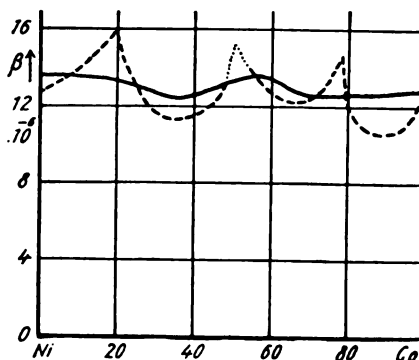


Fig. 12. Das binäre System Nickel—Kobalt: Thermischer Ausdehnungskoeffizient.

— nach Masumoto
 --- „ Schulze.

ratur (30), (32), (33)) weichen im Verlauf der prozentischen Zusammensetzung so stark voneinander ab, daß eine einwandfreie Darstellung

des Temperaturkoeffizienten noch nicht möglich ist.

Spezifische Wärme: Bis jetzt ist nur die spezifische Wärme des Eisen—Nickel-Systems gemessen worden (M. Kawakami (34)). Der Verlauf, der aus Fig. 13 zu ersehen ist, ist auffallender-

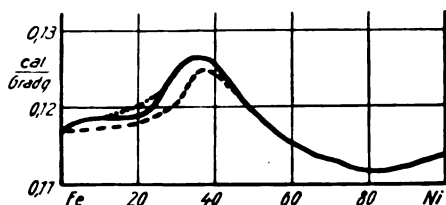


Fig. 13. Das binäre System Eisen—Nickel: Spezifische Wärme nach Kawakami.

— Normal geglüht
 — — — abgekühlt in flüssiger Luft
 ... abgeschreckt.

weise annähernd entgegengesetzt dem Verlauf der Wärmeausdehnung. Im heterogenen Gebiet (I + II) ist die spezifische Wärme abhängig von der thermischen Vorbehandlung. Interessant ist das, wenn auch schwache, Minimum bei etwa 82 Proz. *Ni*, da an dieser Stelle auch andere Eigenschaften, wie noch gezeigt wird, Maxima oder Minima aufweisen.

Spezifisches Gewicht: Das spezifische Gewicht steigt im Eisen—Nickel-System (Fig. 14)

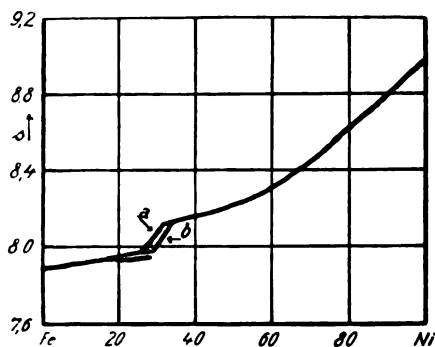


Fig. 14. Das binäre System Eisen—Nickel: Spezifisches Gewicht nach Osawa. Wärmebehandlung: a) abgekühlt in flüssiger Luft b) „ im Ofen.

vom spezifischen Gewicht des Eisens nach dem des Nickels allmählich an; im heterogenen Gebiete hat der Verlauf eine Unstetigkeit, die wieder von der thermischen Vorbehandlung des Materials abhängig ist (A. Osawa (35, 36)). Nach A. Preuß (20) steigt im Eisen—Kobalt-System das spezifische Gewicht von Eisen nach Kobalt kontinuierlich an. Messungen im Nickel—Kobalt- oder im ternären System sind nicht bekannt, doch

kann man annehmen, daß im ternären System das spezifische Gewicht von der Eisenecke ausgehend kontinuierlich, jedoch mit einer von der Vorbehandlung abhängigen Stufe im heterogenen Gebiete, erst langsam, dann rascher ansteigt.

Elastizitäts- und Torsionsmodul: Der Elastizitäts- und Torsionsmodul ist ebenfalls nur von den beiden binären Systemen Eisen—Nickel und Eisen—Kobalt bekannt (C. E. Guillaume (31); K. Honda (28, 37)).

Im Eisen—Nickel-System verlaufen beide Größen parallel. Von Eisen ausgehend, tritt zuerst — im α -Gebiet — ein starker Abfall ein; im heterogenen Gebiete verlaufen die Kurven annähernd konstant, um dann am Ende desselben zu einem steilen Minimum (etwa 32 Proz. *Ni*) abzufallen. Von hier steigen die Kurven, über ein Maximum bei 84 Proz. *Ni*, nach Nickel an.

Im Eisen—Kobalt-System verläuft der Elastizitäts- wie auch der Torsionsmodul wieder von Eisen ausgehend folgendermaßen: bei etwa 10 Proz. *Co* geringes Minimum, dann flaches Maximum (Elastizitätsmodul bei etwa 26 Proz., Torsionsmodul bei etwa 34 Proz. *Co*), hierauf starker Abfall zu einem Minimum am Beginn des homogenen flächenzentriert kubischen Gebietes (für beide Größen bei 80 Proz. *Co*), und von hier wieder steiler Anstieg nach Kobalt.

Es scheint demnach, daß sich im ternären Gebiete ein Minimum des Elastizitäts- und Torsionsmoduls längs der A_3 -Umwandlung hinzieht.

Mechanische Härte: T. Kasé (15) untersuchte die „skleroskopische“ Härte des gesamten Eisen—Nickel—Kobalt-Systems, während A. Osawa (36) über die „Brinell“-Härte des Eisen—Nickel-Systems bei gewöhnlicher Temperatur Versuche anstellte. Die Resultate von Osawa laufen den Versuchsergebnissen von Kasé parallel, so daß wir uns hier auf eine Wiedergabe der Ergebnisse des letzteren beschränken können (s. Fig. 15).

Ein ausgesprochenes Härtemaximum liegt im Gebiete der heterogenen Mischkristalle (siehe Fig. 5, Gebiet I + II). Nach Nickel zu werden die Legierungen allmählich weicher. Das Gebiet des hexagonalen Kobalts weist ein zweites Maximum auf, das jedoch wesentlich unter dem Hauptmaximum bleibt. Bei diesem Maximum ist zu beachten, daß die Spitze nicht bei reinem Kobalt liegt, sondern auf der Nickel—Kobalt-Achse bei etwa 12 Proz. Nickel. — Auffallend ist das tiefe Minimum der Härte im homogenen γ -Mischkristallgebiet II auf der Eisen—Kobalt-Achse. Von Eisen ausgehend steigt die Härte mit wachsendem Nickel- und Kobaltgehalt stark an, um dann beim Übergang in das Gebiet II wieder stark abzufallen.

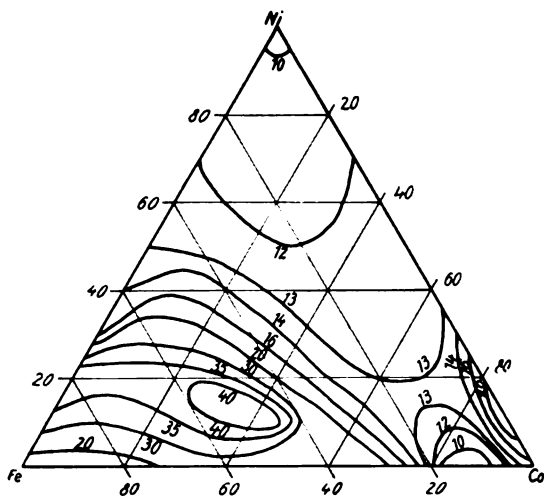


Fig. 15. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Linien gleicher skleroskopischer Härte nach Kasé in Härtegraden.

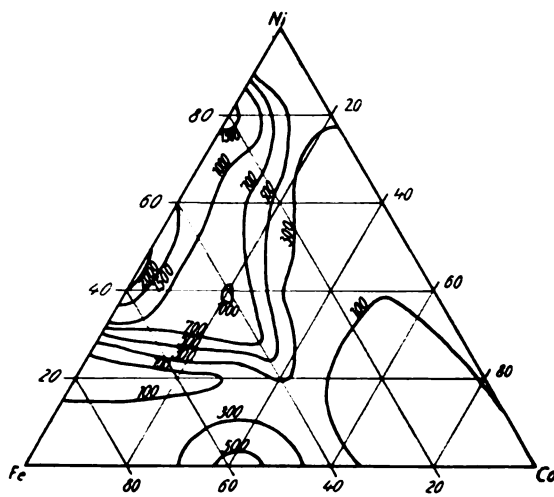


Fig. 16. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Anfangspermeabilität μ_0 für gegläute Legierungen (nach Elmen). Wärmebehandlung: 1h bei 900—1100° gegläut, dann im Ofen bis zur Raumtemperatur abgekühlt.

Magnetische Eigenschaften.

Magnetisierungsintensität: Im folgenden soll nun betrachtet werden, in welcher Weise im ganzen ternären Legierungssystem Eisen—Nickel—Kobalt bei wachsenden magnetisierenden Kräften die Magnetisierung der Legierungen zunimmt.

Zunächst gilt für ferromagnetische Substanzen allgemein folgendes: Ist das Material anfangs vollständig unmagnetisch, so nehmen wir, wenn wir bei allmählicher Steigerung der magnetisierenden Kraft (H in Gauß) die Induktion (B in Gauß) messen, die Neukurve auf. Bei sehr kleinen Feldstärken ist B proportional H , die Neukurve verläuft geradlinig, steigt dann bei wachsender Feldstärke stark an, um dann allmählich in die Sättigung überzugehen. Die Permeabilität (μ ist gleich B/H) hat demnach folgenden Verlauf: μ beginnt mit einem endlichen Wert — der Anfangspermeabilität μ_0 , wenn man auf $H = 0$ extrapoliert — dieser Wert bleibt, solange B proportional H ist, konstant, steigt dann zu einem Maximum — Maximalpermeabilität $\mu_{\max}$ — an, fällt dann allmählich ab und nähert sich asymptotisch dem Wert 1.

Die Anfangspermeabilität μ_0 gibt also ein Maß für die Induktion B bei kleinsten Feldstärken oder auch ein Maß für die magnetische Härte des Materials. In Fig. 16 ist die Anfangspermeabilität des Systems Eisen—Nickel—Kobalt aufgetragen, wie sie sich für Legierungen ergibt, die vor der Messung — um alle mechanischen Spannungen oder eine Vormagnetisierung zu beseitigen — bei

900—1100° gegläut und dann langsam abgekühlt wurden (H. Masumoto (3); G. W. Elmen (27); W. T. Griffiths (38); Gumlich, Steinhaus, Kußmann und Scharnow (59)). Hieraus läßt sich folgendes ersehen: Die Legierungen des heterogenen Gebietes (I und II) sowie der Kobaltecke sind schwer magnetisierbar (magnetisch sehr hart, Minimum von μ_0), die Gegend um 60 Proz. Fe, 40 Proz. Co ist etwas leichter magnetisierbar (Maximum von μ_0), während die Legierungen im γ -Gebiet nach der Eisen—Nickel-Seite immer leichter magnetisierbar werden. Auf der Eisen—Nickel-Achse sind zwei ausgesprochene Maxima vorhanden, nämlich bei etwa 45 Proz. und 79 Proz. Ni. Diese Gebiete sind also schon bei sehr kleinen Feldern (unter $H = 1$ Gauß) weitgehend magnetisiert. Die Kurven 16 sind einer Arbeit von G. W. Elmen (27) entnommen. H. Masumoto (3) findet noch ein weiteres Maximum der Anfangspermeabilität im γ -Gebiet auf der Eisen—Kobalt-Achse (80—94 Proz. Co).

Steigern wir nun die magnetisierende Kraft auf $H = 50$ Gauß, so ergibt sich ein Bild, wie es Fig. 17 darstellt. Es ist hier die Induktion B in Gauß aufgetragen. Das heterogene Gebiet (I + II) weist ein tiefes Tal auf, das seinerseits nochmals abfällt bei 30 Proz. Ni, 70 Proz. Fe, also im Gebiete, das bei normalen Temperaturen schon dicht beim magnetischen Umwandlungspunkte liegt. Die beiden Maxima auf der Eisen—Nickel-Seite sind verschwunden, das ganze γ -Gebiet scheint schon ziemlich nahe der Sättigung zu liegen. Geblieben, bzw. noch stärker ausgeprägt ist jetzt das Maxi-

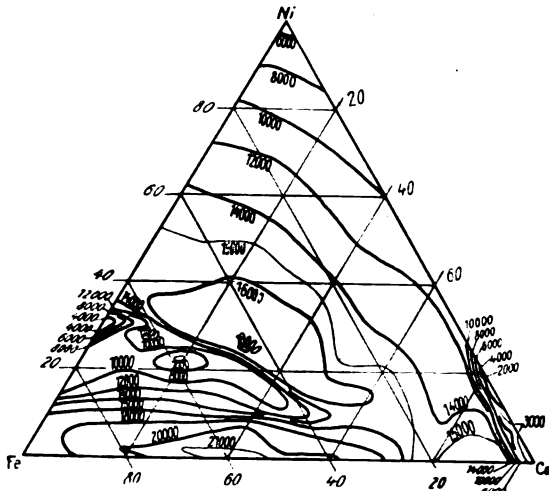


Fig. 17. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Induktion B in Gauß bei einer Feldstärke $H = 50$ Gauß. Gezeichnet nach Versuchsergebnissen von Masumoto.

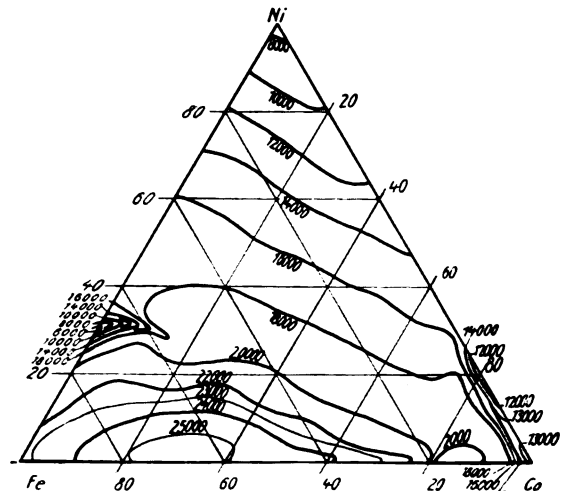


Fig. 18. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Induktion B in Gauß bei einer Feldstärke $H = 1400$ Gauß. Gezeichnet nach Versuchsergebnissen von Masumoto.

zum auf der Eisen—Kobalt-Achse bei 60 Proz. Fe . Dieses Gebiet ist am stärksten magnetisiert. Ein tiefes Minimum bildet das Gebiet des hexagonalen Kobalts, das sich demnach sehr schwer magnetisieren läßt.

Bei einer Feldstärke von 1400 Gauß (Fig. 18) ist das Bild viel einheitlicher. Fast das ganze ternäre Legierungssystem ist nun gesättigt. Das Tal des heterogenen Gebietes ist verschwunden, nur der Einschnitt, der bedingt ist durch den magnetischen Umwandlungspunkt, ist geblieben. Auch das Gebiet des hexagonalen Kobalts ist schon sehr weit magnetisiert, jedoch noch nicht gesättigt. In der Eisen—Kobalt-Reihe hat sich jetzt ein Maximum bei etwa 35 Proz. Co herausgebildet. Dieses Gebiet zeigt die stärkste Magnetisierbarkeit bei Sättigung im Eisen—Nickel—Kobalt-System.

Die Figg. 19—21 zeigen nochmals die Magnetisierungsintensität bei verschiedenen magnetisierenden Kräften der drei binären Legierungssysteme.

Im Eisen—Nickel-System steigt von Eisen ausgehend bei kleinen Nickelgehalten die Magnetisierungsintensität zuerst an. Dieses anfängliche Ansteigen ist auch in den Figg. 17 und 18 zu erkennen (H. Masumoto (3); T. Kasé (15); K. Honda (24); G. W. Elmen (27); W. T. Griffiths (38); F. Hegg (39); A. Schulze (40)). Nach F. Hegg verschwindet bei tiefen Temperaturen das Minimum der Magnetisierungsintensität (30 Proz. Ni), so daß beim absoluten Nullpunkt die Magnetisierungsintensität von Eisen nach Nickel kontinuierlich abfallen würde.

Im Eisen—Kobalt-System (Fig. 20) ist bei kleinen Feldstärken deutlich das oben angedeutete starke Maximum im γ -Gebiet (vgl. mit Fig. 5), wie auch das Maximum bei 50 Proz. Co zu erkennen. Sehr ausgeprägt zeigt sich bei höheren Feldstärken in einem kleinen Minimum das

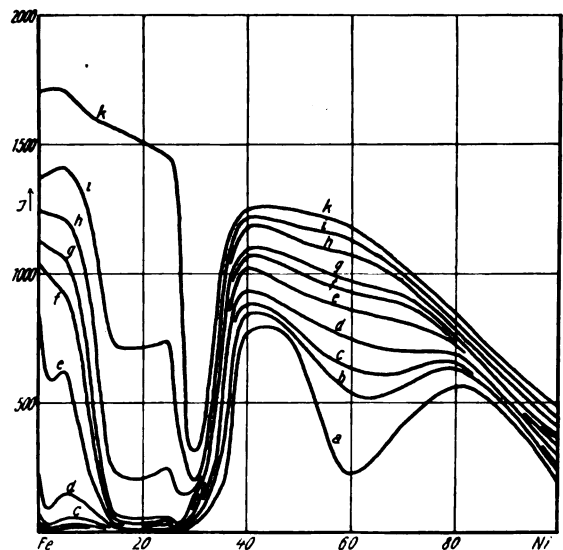


Fig. 19. Das binäre System Eisen—Nickel: Magnetisierungsintensität I bei verschiedenen Feldstärken.

- | | |
|-----------------|-------------------|
| a) $H = 1$ Gauß | f) $H = 7,5$ Gauß |
| b) $H = 1,5$ „ | g) $H = 10$ „ |
| c) $H = 2$ „ | h) $H = 20$ „ |
| d) $H = 3$ „ | i) $H = 50$ „ |
| e) $H = 5$ „ | k) $H = 1400$ „ |

(Nach Meßergebnissen von Masumoto.)

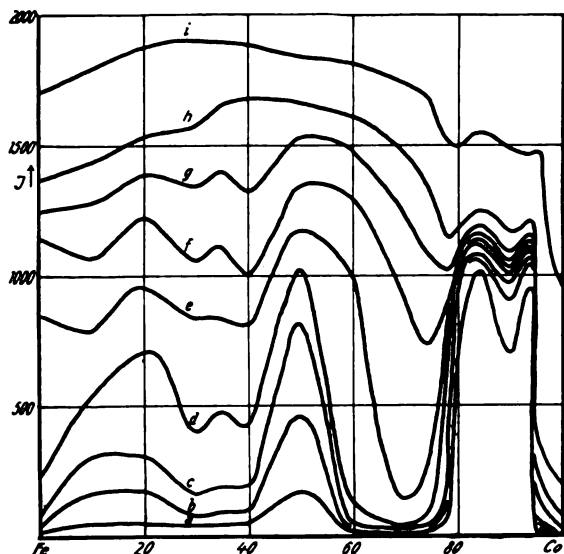


Fig. 20. Das binäre System Eisen—Kobalt: Magnetisierungsintensität I bei verschiedenen Feldstärken.

- | | |
|-----------------|------------------|
| a) $H = 1$ Gauß | f) $H = 10$ Gauß |
| b) $H = 1,5$ „ | g) $H = 20$ „ |
| c) $H = 2$ „ | h) $H = 50$ „ |
| d) $H = 3$ „ | i) $H = 1400$ „ |
| e) $H = 5$ „ | |

(Nach Meßergebnissen von Masumoto.)

heterogene Gebiet (I + II) bei etwa 80 Proz. Co, sowie die schwere Magnetisierbarkeit des hexagonalen Kobalts (H. Masumoto (3); T. Kasé (15); G. W. Elmen (27); K. Honda (28)).

Im Nickel—Kobalt-System (Fig. 21) ist eben-

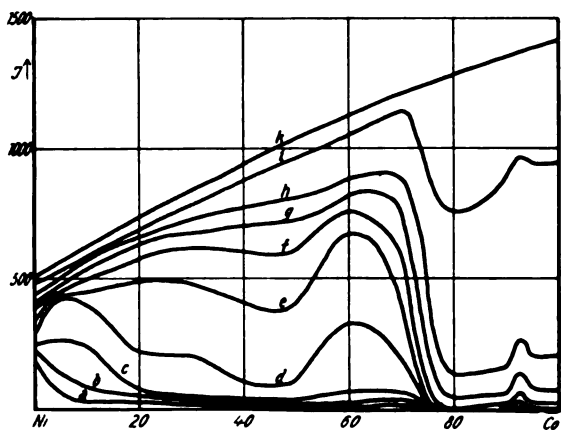


Fig. 21. Das binäre System Nickel—Kobalt: Magnetisierungsintensität I bei verschiedenen Feldstärken.

- | | |
|-----------------|------------------|
| a) $H = 1$ Gauß | f) $H = 10$ Gauß |
| b) $H = 1,5$ „ | g) $H = 20$ „ |
| c) $H = 2$ „ | h) $H = 50$ „ |
| d) $H = 3$ „ | i) $H = 1400$ „ |
| e) $H = 5$ „ | |

(Nach Meßergebnissen von Masumoto.)

k) $H = 10000$ Gauß

(Nach Bloch.)

falls die schwere Magnetisierbarkeit des hexagonalen Kobalts zu beobachten. Bei sehr hohen Feldstärken ($H = 10000$ Gauß) ist auch das hexagonale Kobalt gesättigt. Es ist anzunehmen, daß auch im ternären System bei dieser Feldstärke das Minimum in der Kobaltecke verschwunden ist. Auffallend ist das kleine Maximum bei geringen Feldstärken in der Nähe von 90 Proz. Co (H. Masumoto (3); H. Masumoto (26); G. W. Elmen (27); G. Tammann (41); O. Bloch (42)).

Kleine Steigerungen der Magnetisierungsintensität bei geringen Zusätzen, wie 5 Proz. Ni zu Eisen (vielleicht auch 10 Proz. Ni zu Kobalt) treten auch bei anderen Zusätzen zu Eisen, Nickel oder Kobalt auf: Zu Eisen Silizium, Titan, Arsen, Wismut oder Bor zugesetzt bewirkt eine Erhöhung der Magnetisierungsintensität (E. Freese (43)). Bei Nickel erhält man diesen Effekt bei Zusatz von z. B. Mangan (S. Kaya und A. Kußmann (44)), bei Kobalt durch Zinn, Antimon, Chrom oder Silizium (K. Lewkonja (45); K. Honda (46)).

H. Masumoto (3) deutet dieses Verhalten bei Zusatz von Nickel zu Eisen folgendermaßen: Das Atomvolumen von Nickel ist kleiner als das von Eisen. Bei geringem Nickelzusatz zu Eisen werden Eisenatome durch Nickelatome ersetzt. Hierdurch wird die Orientierung der Eisenatome beeinflusst, das Eisengitter wird „aufgelockert“, wodurch sich das Ansteigen der Magnetisierung bei kleinen Nickelgehalten erklärt. Bei größerem Nickelgehalt überwiegt schließlich das geringere magnetische Moment des Nickels und die Magnetisierungsintensität sinkt.

Permeabilität: Die Anfangspermeabilität kann durch entsprechende Wärmeverbehandlung sehr stark beeinflusst werden. Fig. 16 zeigte μ_0 nach einer Glühung bei etwa 1000° mit nachfolgender langsamer Abkühlung. Schreckt man die Legierungen jedoch von einer Temperatur oberhalb des magnetischen Umwandlungspunktes ab, so erhält man im Eisen—Nickel—Kobalt-System ein steiles Maximum der Anfangspermeabilität bei etwa 78,5 Proz. Ni auf der Eisennickelachse. Die Anfangspermeabilität steigt hier auf Werte bis zu $\mu_0 = 12000$ (Fig. 22) (H. Masumoto (3); G. W. Elmen (27); W. T. Griffiths (38); E. Gumlich (47); F. Stäblein (48); T. D. Jensen (49); T. D. Jensen (50), H. D. Arnold u. G. W. Elmen (51)).

Diese Legierungen, die unter dem Namen Permalloy bekannt sind, finden in der Fernsprechtechnik weitgehendste Verwendung.

Etwa in der Mitte des γ -Gebietes kann man durch Tempern erreichen, daß der Anfang der Neukurve bis zu $H = 3$ Gauß geradlinig verläuft, daß also die Anfangspermeabilität sehr lange

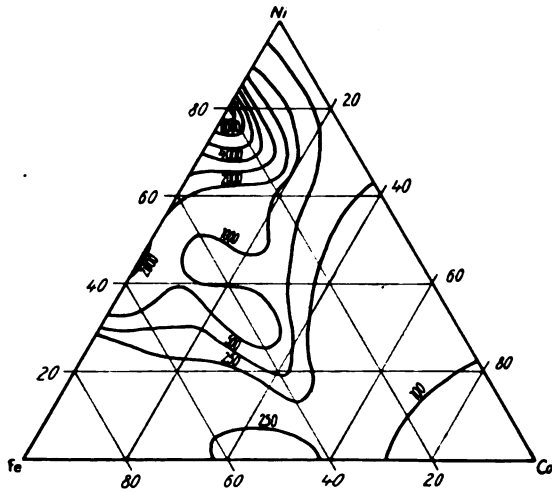


Fig. 22. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Anfangspermeabilität μ_0 für in Luft abgeschreckte Legierungen (nach Elmen). Wärmebehandlung: 1h bis 900° geglüht; im Ofen bis 625° abgekühlt; $\frac{1}{4}$ h bei 625° gehalten und dann in Luft abgeschreckt.

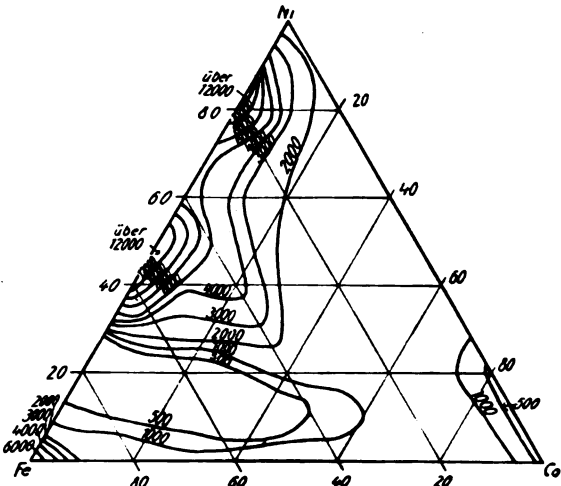


Fig. 23. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Maximalpermeabilität $\mu_{\max}$ für geglühte Legierungen (nach Elmen).

konstant bleibt. Gleichzeitig erhält man eigentümliche „eingeschnürte“ Hystereseschleifen, deren Entstehung noch nicht geklärt ist (G. W. Elmen (52)).

Man erhält ähnliche Schleifen, wenn man zwei ferromagnetische Materialien, deren magnetische Eigenschaften sehr verschieden sind — z. B. Kobalt und Permalloy — gleichzeitig untersucht (U. Meyer (58)). Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Eisen—Nickel—Kobalt-Legierungen, die solche Hystereseschleifen zeigen, aus zwei magnetisch verschiedenen Mischkristallen bestehen. Es ist jedoch bis jetzt noch auf keine Weise gelungen, dies nachzuweisen.

Legierungen mit langkonstanter Anfangspermeabilität, genannt Perminvare, werden ebenfalls in der Fernsprechtechnik angewandt. Der Bereich der Perminvare im Eisen—Nickel—Kobalt-System nach G. W. Elmen ist in Fig. 5 gestrichelt eingezeichnet.

Im Schaubild der Maximalpermeabilität für getemperte Legierungen (Fig. 23) treten wieder sehr deutlich die beiden Maxima auf der Eisen—Nickel-Seite, wie auch die schwere Magnetisierbarkeit der Legierungen des heterogenen ($\alpha + \gamma$)-Gebietes und des hexagonalen Kobalts hervor. Für abgeschreckte Legierungen verschiebt sich das Bild entsprechend der Veränderung der Anfangspermeabilität (G. W. Elmen (27)).

Koerzitivkraft, Remanenz und Hystereseverlust: Aus der Literatur sind bis jetzt noch keine vollständigen Diagramme der Koerzitivkraft und der Remanenz für das Eisen—Nickel—

Kobalt-System bekannt. Ein Schaubild für den Hystereseverlust zeigt Fig. 24 (G. W. Elmen (27)). Der Verlauf des Hystereseverlustes ist etwa reziprok dem Verlauf der Maximalpermeabilität (Fig. 23) (K. Zschiesche (53); O. E. Buckley und L. W. McKeehan (54); W. T. Griffiths (38); Gumblich, Steinhaus, Kußmann und Scharnow (59)).

Magnetostriktion: Messungen über Magnetostriktion sind nur von den drei binären Legierungssystemen bekannt.

Bei reinem Eisen ist die Magnetostraktion

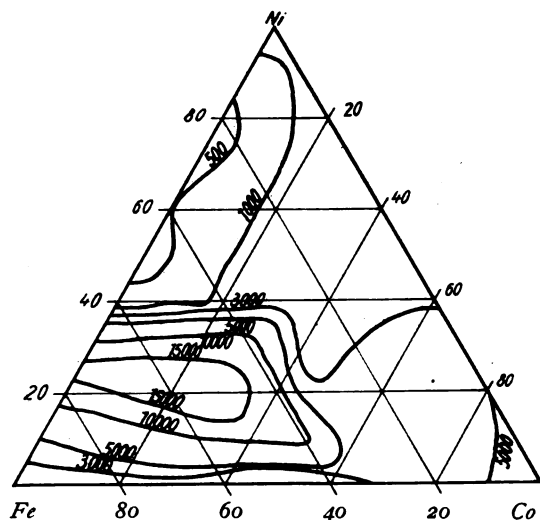


Fig. 24. Das ternäre System Eisen—Nickel—Kobalt: Hystereseverlust in Erg pro cm^3 pro Periode.

positiv, bei reinem Nickel negativ. In der Eisen—Nickel-Reihe steigt von Eisen ausgehend die Magnetostriktion zu einem Maximum an, das bei etwa 40 Proz. *Ni* liegt. Dieser Anstieg wird unterbrochen durch die Nähe des Curiepunktes, so daß bei etwa 30 Proz. *Ni* ein scharfer Einschnitt in dem genannten Anstieg der Magnetostriktion liegt. Von dem Maximum fällt die Magnetostriktion kontinuierlich zur negativen Magnetostriktion des Nickels ab. Bei etwa 81 Proz. *Ni* ändert die Magnetostriktion ihr Vorzeichen, ist also = 0 (R. Vogel (9); A. Schulze (7); H. Masumoto und S. Nava (33); A. Schulze (40); L. W. Mc Keehan und P. P. Cioffi (55); K. Honda und K. Kido (56)).

Im Eisen—Kobalt-System weichen die Meßergebnisse der einzelnen Forscher stark voneinander ab. Als sicher geht hieraus hervor, daß die Magnetostriktion von Eisen ausgehend zuerst ansteigt zu einem Maximum, um dann im heterogenen ($\alpha + \gamma$)-Gebiet stark abzufallen. Etwa bei der A_3 -Umwandlung findet der Vorzeichenwechsel statt und von da ab fällt die Magnetostriktion weiter nach der negativen des Kobalts ab. Im α -Gebiet findet K. Honda Maxima bei 40 und 69 Proz. *Co*, wobei sich das letztere mit wachsender magnetisierender Kraft nach Eisen hin verschiebt. A. Schulze gibt Maxima bei 33, 42, 52 und 69 Proz. *Co* an (A. Schulze (7); K. Honda u. K. Kido (56); K. Honda u. A. Shimuzu (57)).

Noch stärker weichen die Messungen im Nickel—Kobalt-System voneinander ab, da wahrscheinlich die Verschiedenheit des Kohlenstoffgehaltes erhebliche Fälschungen bewirkt. Es kann nur gesagt werden, daß die Magnetostriktion in der Nickel—Kobalt-Reihe negativ bleibt (A. Schulze (7); H. Masumoto (26)).

Zusammenfassung.

Im ternären Legierungssystem Eisen—Nickel—Kobalt sind drei Gebiete verschiedener Kristallstruktur, die jeweils eine fest homogene Lösung bilden, zu unterscheiden (Fig. 5): Gebiet I mit raumzentriert kubischem Gitter (α -Modifikation); Gebiet II mit flächenzentriert kubischem Gitter (γ -Modifikation); und Gebiet III mit dicht gepacktem hexagonalen Gitter (H -Modifikation). Das α - und γ -Gebiet wird durch ein teilweise sehr breites, das γ - und H -Gebiet nur durch ein schmales heterogenes Mischkristallgebiet getrennt.

In den einzelnen genannten Gebieten verschiedener Struktur treten folgende Legierungszusammensetzungen durch besonders charakteristische Eigenschaften hervor:

α -Gebiet: Die höchste, bis jetzt erreichte magnetische Sättigungsintensität von $B =$ über

25000 Gauß (Eisen 22—23000 Gauß) aller bekannten ferromagnetischen Legierungen wird von einer Eisen—Kobalt-Legierung mit etwa 35 Proz. *Co* erreicht (Fig. 18). Dieses Maximum fällt bei Nickelzusatz kontinuierlich, ohne besonderes Hervortreten der A_3 -Umwandlung oder des heterogenen wie auch des hexagonalen Gebietes, zum Sättigungswert des reinen Nickels ($B =$ etwa 8000 Gauß) ab. Das Maximum ist sehr flach, so daß die Annahme einer Verbindung (Fe_2Co) nicht gerechtfertigt erscheint. Auch zeigt diese Stelle des Systems Eisen—Kobalt weder im Strukturdiagramm, noch im Verlauf der verschiedenen spezifischen Eigenschaften irgendwelche Besonderheiten. Nur der Torsionsmodul zeigt hier in Abhängigkeit von der Eisen—Kobalt-Zusammensetzung ein Maximum. Da dieses aber mit dem Maximum des Elastizitätsmoduls, bei dem sonstigen streng parallelen Verlauf beider Größen, nicht übereinstimmt, so dürfte diesem Maximum des Torsionsmoduls keine Bedeutung beizumessen sein. Nach H. Masumoto und S. Nava (33) hat bei 33 Proz. Kobalt—Eisen der Koeffizient der thermischen Ausdehnung (Fig. 11) ein kleines Maximum; Messungen von A. Schulze (30) bestätigen dies jedoch nicht.

Eine Legierung von 50 Proz. *Fe* und 50 Proz. *Co* zeichnet sich durch ihre leichte Magnetisierbarkeit (Fig. 18) aus.

Die elektrische und thermische Leitfähigkeit ist auf der Eisen—Kobalt-Achse zwischen 45 und 70 Proz. *Co* höher als die der beiden Ausgangsmetalle. Der Verfasser sucht diese Erscheinung durch die Annahme von α -Kobalt zu erklären.

γ -Gebiet: Sehr hohe Permeabilitäten und damit sehr kleine Hystereseverluste werden von Eisen—Nickel-Legierungen mit etwa 78,5 Proz. *Ni* erreicht (Permalloy). In der Nähe dieser Stelle im binären System Eisen-Nickel treten auch andere spezifische Eigenschaften in ihrem Verlauf in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung besonders hervor. Die Magnetostriktion, die bei Eisen positiv, bei Nickel negativ ist, ändert bei etwa 81 Proz. *Ni* ihr Vorzeichen. Es treten also bei Magnetisierung keine inneren Spannungen auf, da die Magnetostriktion Null ist. Der Torsions- und Elastizitätsmodul hat bei etwa 82 Proz. *Ni* ein Maximum, während die spezifische Wärme an der gleichen Stelle ein Minimum aufweist.

Zu der beschriebenen Stelle steht im Gegensatz das Gebiet nahe der A_3 -Umwandlung, also bei etwa 30 Proz. *Ni*. Hier hat der Torsions- und Elastizitätsmodul ein ausgesprochenes Minimum und die spezifische Wärme ein Maximum. Ferner liegt das steile Maximum des spezifischen elektrischen Widerstandes an dieser Stelle; das Minimum des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

(Invar) ist jedoch etwas nach Nickel zu verschoben (bei etwa 36 Proz. *Ni*).

Verschiedene Legierungen des γ -Gebietes zeigen bei bestimmter Wärmeverbehandlung merkwürdige „eingeschnürte“ Hystereseschleifen (Perminvare). Als Ursache hierfür werden zwei verschiedenartige Komponenten in der kristallinen Struktur, deren Existenz aber noch nicht nachgewiesen werden konnte, angenommen.

$\alpha + \gamma$ -Gebiet: Die Legierungen des heterogenen Gebietes werden in der Eisen—Nickel-Reihe vielfach als irreversible Legierungen bezeichnet. Das heterogene Gebiet ist hinsichtlich der Temperaturachse (Fig. 1) so breit, daß nach irgendeiner Erhitzung meist andere kristallographische Verhältnisse vorliegen und hierdurch fast alle Eigenschaften Veränderungen erfahren haben. Dieses Verhalten trifft natürlich auf das ganze $(\alpha + \gamma)$ -Gebiet im ternären System zu. Alle Eigenschaften dieser Legierungen sind daher sehr stark von der Temperaturvorbehandlung abhängig.

Das heterogene Gebiet tritt im Verlauf verschiedener Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im ternären System sehr deutlich in Erscheinung. Die Legierungen sind, in Übereinstimmung mit der Theorie von Kußmann und Scharnow, in mechanischer wie auch magnetischer Beziehung sehr hart, wie aus den Figuren 15, 16, 17, 19, 22, 23 und 24 zu ersehen ist.

Die A_3 -Umwandlung tritt im ternären System in einem Maximumsrücken des spezifischen elektrischen Widerstandes zutage; wahrscheinlich weist auch der Torsions- und Elastizitätsmodul längs der A_3 -Umwandlung ein Minimum auf.

H -Gebiet: Im Gebiete des hexagonalen Gitters treten die Legierungen bei etwa 95 Proz. *Co* und 5 Proz. *Ni* dadurch besonders in Erscheinung, als die mechanische Härte hier ein Maximum und die Magnetisierbarkeit bei kleinen Feldern ebenfalls ein Maximum aufweist. Das Material ist demnach mechanisch sehr hart, in magnetischer Hinsicht, wenigstens im Vergleich zu den übrigen Legierungen des hexagonalen Gebietes, verhältnismäßig weich.

Das heterogene ($\gamma + H$)-Gebiet ist sehr schmal und tritt daher in den bisherigen Untersuchungen bei keiner Eigenschaft besonders hervor.

Im ganzen ternären System Eisen—Nickel—Kobalt schließen verschiedene Verfasser auf Grund des Verlaufes einzelner spezifischer Eigenschaften auf die Existenz von Verbindungen. Der Vergleich mehrerer spezifischer Eigenschaften und das Strukturdiagramm lassen diese Schlüsse jedoch nicht zu.

Literaturverzeichnis.

- 1) A. Westgren u. A. E. Lindh, Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 181, 1921.
- 2) A. Heinzel, Zeitschr. f. techn. Phys. **10**, 136, 1929.
- 3) H. Masumoto, Sci. Rep. **18**, 195, 1929.
- 4) H. Masumoto, Sci. Rep. **15**, 449, 1926.
- 5) A. Schulze, Zeitschr. f. techn. Phys. **8**, 365, 1927.
- 6) R. Ruer u. E. Schütz, Metallurgie **7**, 415, 1910.
- 7) A. Schulze, Zeitschr. f. techn. Phys. **8**, 495, 1927.
- 8) J. Würschmidt, Kruppsche Monatshefte S. 182, 226, 241, 1925.
- 9) R. Vogel, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. **142**, 193, 1925.
- 10) M. Peschard, Compt. rend. **180**, 1477 u. 1836, 1925.
- 11) F. Osmond u. G. Cartaud, Revue de Métallurgie **1**, 69, 1904.
- 12) D. Hanson u. H. Hanson, Journ. Iron Steel Inst. **102**, 39, 1920.
- 13) D. Hanson u. J. Freemann, Journ. Iron Steel Inst. **107**, 301, 1923.
- 14) Mary R. Andrews, Phys. Rev. **18**, 245, 1921.
- 15) T. Kasé, Sci. Rep. **16**, 491, 1927.
- 16) T. Kasé, Sci. Rep. **14**, 173, 1925.
- 17) P. Weiß, Trans. Faraday Soc. **8**, 149, 1912.
- 18) R. Ruer u. K. Kaneko, Ferrum **11**, 34, 1913.
- 19) W. Guertler u. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. **45**, 217, 1905.
- 20) A. Preuß, Diss. Zürich 1912.
- 21) A. Schulze, Zeitschr. f. techn. Phys. **8**, 423, 1927.
- 22) W. Guertler u. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. **42**, 353, 1904.
- 23) R. Ruer u. K. Kaneko, Metallurgie **9**, 419, 1912.
- 24) K. Honda, Sci. Rep. **7**, 59, 1918.
- 25) F. Ribbeck, Zeitschr. f. Phys. **38**, 772, 1926; **38**, 887, 1926; **39**, 787, 1926.
- 26) H. Masumoto, Sci. Rep. **16**, 321, 1927.
- 27) G. W. Elmen, Bell Telephone Lab. June 1929.
- 28) K. Honda, Sci. Rep. **8**, 51, 1919.
- 29) K. Honda u. S. Miura, Sci. Rep. **16**, 745, 1927.
- 30) A. Schulze, Physik. Zeitschr. **28**, 669, 1927.
- 31) C. E. Guillaume, Proc. Phys. Soc. London **32**, 374, 1920.
- 32) K. Honda u. Y. Okubo, Sci. Rep. **13**, 101, 1924.
- 33) H. Masumoto u. S. Nava, Sci. Rep. **16**, 333, 1927.
- 34) M. Kawakami, Sci. Rep. **15**, 251, 1926.
- 35) A. Osawa, Sci. Rep. **15**, 387, 1926.
- 36) A. Osawa, Sci. Rep. **15**, 619, 1926.
- 37) K. Honda, Sci. Rep. **8**, 59, 1919.
- 38) W. T. Griffiths, Electrician (London) **97**, 612, 1926.
- 39) F. Hegg, Arch. de Sci. **29**, 592, 1910; **30**, 15, 1910.
- 40) A. Schulze, Zeitschr. f. Phys. **50**, 448, 1928.
- 41) G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 73, 1909.
- 42) O. Bloch, Arch. d. Sci. **33**, 293, 1912.
- 43) E. Freese, Jahrbuch f. drahtl. Telegraphie **27**, 86, 1926.
- 44) S. Kaya u. A. Kußmann, Naturwissenschaften **17**, 995, 1929.
- 45) K. Lewkonja, Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 293, 1908.
- 46) K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1003, 1910.
- 47) E. Gumlich, Zeitschr. f. techn. Phys. **6**, 670, 1925.

- 48) F. Stäblein, Zeitschr. f. techn. Phys. **9**, 145, 1928.
 49) T. D. Jensen, Journ. A. J. E. E. **29**, 396, 1920.
 50) T. D. Jensen, Journ. Franklin Inst. **199**, 333, 1925.
 51) H. D. Arnold u. G. W. Elmen, Journ. Franklin Inst. **195**, 621, 1923.
 52) G. W. Elmen, Journ. Franklin Inst. **206**, Nr. 3, Sept. 1928.
 53) K. Zschiesche, Zeitschr. f. Phys. **11**, 201, 1922.
 54) O. E. Buckley u. L. W. McKeehan, Bell Telephone Lab. Sept. 1925; Phys. Rev. **26**, 261, 1925.

- 55) L. W. McKeehan u. P. P. Cioffi, Bell Telephone Lab. Aug. 1926; Phys. Rev. **28**, 146, 1926.
 56) K. Honda u. K. Kido, Sci. Rep. **9**, 221, 1920.
 57) K. Honda u. A. Shimuzu, Phil. Mag. **6**, 392, 1903.
 58) U. Meyer, Physik. Zeitschr. **28**, 919, 1927.
 59) Gumlich, Steinhaus, Kußmann und Scharnow, E.N.T. **5**, 83, 1928.

(Eingegangen 30. Mai 1930.)

BESPRECHUNGEN.

R. Rothe, Höhere Mathematik für Mathematiker, Physiker und Ingenieure. Teil I: Differentialrechnung und Grundformeln der Integralrechnung nebst Anwendungen (Teubners mathematische Leitfäden, Band 21). 3. Aufl. Kl.-8°. VII und 189 S. Mit 155 Fig. Leipzig und Berlin 1929. B. G. Teubner. Kart. RM 6.—.

Wie bereits die früheren Auflagen, so möchten wir auch die vorliegende zur Einführung in die Differential- und Integralrechnung wärmstens empfehlen. Gegenüber der 2. Aufl. ist ein kurzer Abschnitt über Maxima und Minima mit Nebenbedingungen bzw. über geometrische Momente ebener Flächenstücke hinzugekommen. **Haupt.**

Fig. 19. Nickel; $\frac{dw}{w_0} = c \mathfrak{B}^x$.

Fig. 20. Eisen; $\frac{dw}{w_0} = c \mathfrak{B}^x$.

Ferner muß lauten Formel (8), S. 563:

$$\frac{dw}{w_0} = \frac{1 + \frac{b}{Ba} \left[B + a + b - \frac{(B+b)^2}{C} \right]}{\int_0^b \frac{b}{C} - 1},$$

statt:

$$\frac{dw}{w_0} = \frac{1 + \frac{b}{Ba} \left[B + a + b - \frac{(B+b)^2}{t} \right]}{\int_0^b \frac{b}{C} - 1}.$$

S. 569 links, Zeile 6 v. o.: Daß die ... statt: Da die ...

Berichtigung.

Durch ein Versehen beim Druck wurden in der Arbeit: „Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit ferromagnetischer Stoffe in longitudinalen Magnetfeldern von O. Stierstadt, Göttingen in Nr. 12 dieser Zeitschr. S. 561 bis 574 die erklärenden Unterschriften der Fig. 4—20 fortgelassen. Nachgetragen seien hier die Unterschriften derjenigen Abbildungen, deren Bedeutung aus dem Text nicht ohne weiteres klar wird:

- Fig. 4. Widerstandsänderungen von Eisen nach unvollständiger Entmagnetisierung.
 Fig. 5. Widerstandsänderungen von Nickel nach unvollständiger Entmagnetisierung.
 Fig. 6. Widerstandsänderung von Nickel. (Entnommen aus der Arbeit von F. Vilbig.)
 Fig. 7 a. Widerstandsänderung von Eisen.
 Fig. 7 b. Widerstandsänderung von Nickel.
 Fig. 11. Widerstandshysteresiskurve von Nickel bei kleinen Feldstärken.
 Fig. 12. Widerstandshysteresiskurve von Nickel bei großen Feldstärken.
 Fig. 13. Widerstandshysteresiskurve eines hartgezogenen Eisendrahtes.
 Fig. 14. Widerstandshysteresiskurve eines geglähten Eisendrahtes.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Wien Dr. Otto Redlich für Physikalische Chemie, an der Universität München Dr. Hans Bethe und Dr. Karl Bechert für Physik.

Ernannt: Der Privatdozent für organische Chemie an der Universität Budapest Dr. Ferdinand Mauthner und der Privatdozent für physikalische Chemie an der Universität Berlin Dr. Paul Günther zu a. o. Professoren an der gleichen Hochschule, der ord. Professor der Astronomie an der Deutschen Universität Prag Dr. Adalbert Prey zum ord. Professor für theoretische Physik an der Universität Wien, der ord. Professor der Technischen Hochschule Zürich Dr. Hermann Weyl zum ord. Professor der Mathematik (an Stelle von Professor David Hilbert) an der Universität Göttingen, der Privatdozent an der Universität Münster Dr. Heinrich Danneel zum a. o. Professor für technische Chemie ebenda, der Privatdozent an der Universität Köln Dr. Hans Falkenhagen zum a. o. Professor für theoretische Physik an derselben Hochschule.

Gestorben: Der ehemalige Präsident des American Institute of Chemical Engineers Dr. Charles Francis McKenna, der Honorarprofessor der Astronomie an der Universität Göttingen Dr. Leopold Armbronn.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis § 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 18.20, im Ausland § 5.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Befagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 14

Ausgegeben am 15. Juli 1930
Nr. 810. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

G. Kortüm, Die Dispersion der optischen Drehung amorpher Systeme. Mit Tafel XII. S. 641—670.

Bericht über Vorträge und Diskussionen, gehalten bei der Versammlung der Faraday Society in London (25.—26. April 1930):

G. Temple, Die wellenmechanische Behandlung der optischen Aktivität und der optisch aktiven Moleküle. S. 671.

R. de Malleman, Molekulare Theorien und optische Aktivität. S. 672—673.

W. Kuhn, Die physikalische Deutung des optischen Drehvermögens. S. 674—676.

K. L. Wolf, Das Prinzip der freien Drehbarkeit von optisch-aktiven Molekülen. S. 676—677.

H. G. Rule, Die Einwirkung polarer Substituenten auf das optische Drehvermögen organischer Verbindungen. S. 677—678.

M. Betti, Optisches Drehungsvermögen und chemische Konstitution. S. 679.

R. Descamps, Methode zur Messung des optischen Drehvermögens im Ultraviolett. S. 679.

T. M. Lowry und G. Owen, Bemerkungen zur Berechnung der Dispersionsgleichung. S. 679—680.

A. Cotton, Die Existenz racemischer Verbindungen in Lösungen und die Anwendung des Zirkulardichroismus zur Herstellung aktiver Verbindungen. S. 680—681.

E. Darmon, Salzeffekt und optisches Drehvermögen. S. 681.

G. Bruhat, Absorption und Rotationsdispersion von Weinsäurelösungen. S. 681—682.

P. C. Austin, Rotationsdispersion der Weinsäure und ihrer Derivate. S. 682—683.

R. Lucas, Über die Ursache der Änderung des Drehvermögens eines aktiven Körpers. S. 683—684.

G. Owen, Einfluß der Konzentration auf die Konstanten der Rotationsdispersionsgleichung des Kamphers im Äthylalkohol. S. 684.

W. H. Mills, Molekulare Disymmetrie. S. 684—685.

J. Kenyon, Beziehung zwischen Drehvermögen der Glieder homologer Reihen. S. 686.

J. Read, Optische Superposition. S. 686.

Originalmitteilungen:

F. Rother und W. M. Cohn, Neue Untersuchungen über die blaugraue Brennfleckstrahlung der Lillienfeld-Röntgenröhre. Mit Tafel XIII. S. 687—691.

R. Seeliger und H. Wulfschlagel, Studien über den Mechanismus des Lichtbogens. S. 691—695.

W. Gerlach, Über die Ramanbanden des Wassers. Mit Tafel XIV—XVIII. S. 695—698.

E. H. L. Meyer, Über die Ramanbanden des Wassers. Mit Tafel XIX. S. 699—700.

P. Guillery, Über die Dispersion einiger organischer Flüssigkeiten im Ultraviolett. S. 700—710.

Besprechungen:

W. Peddie, Molecular magnetism. S. 710.

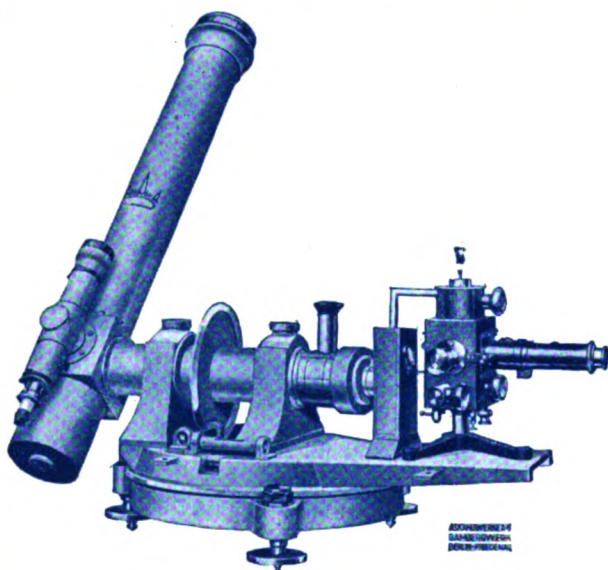
Handbuch der allgemeinen Chemie (Ostwald-Walden-Drucker). VI. F. Ephraim, Chemische Valenz- und Bindungslehre. S. 711.

G. Berndt, Grundlagen und Geräte technischer Längenmessungen. S. 711—712.

Handbuch der Experimentalphysik. Von W. Wien, F. Harms und H. Lenz. IX, 1. S. 712.

Personalien. S. 712.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG



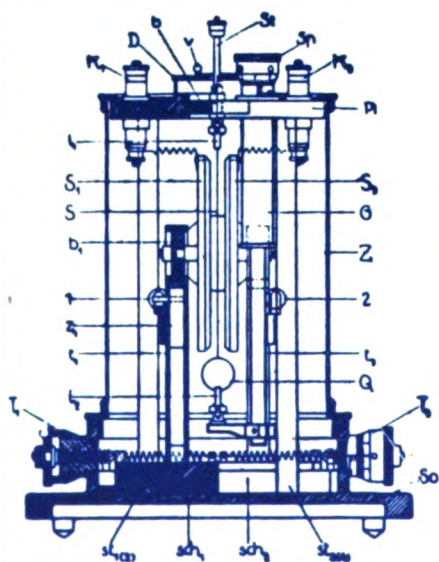
ASKANIA-WERKE^{AG}
BAMBERGWERK
BERLIN FRIEDENAU
 KAISERALLEE 87/88



Unser Fernphotometer

dient zur Photometrierung im Gelände, also zur Bestimmung der Albeden, des Horizontlichtes, der scheinbaren Helligkeit künstlicher Ziele. Es gestattet zugleich eine quantitative Ermittlung der ultravioletten Einstrahlung. Bei Verwendung in Luftfahrzeugen kann das Fernphotometer in einer um 180° verschobenen Lage zur Beobachtung und Photometrierung aus der Höhe zum Erdboden hin benutzt werden. Für Helligkeitsmessungen ist ein Hauptfernrohr von 80 mm Objektivöffnung vorgesehen, für ultraviolette Messungen wird ein Quarzobjektiv von 40 mm $\varnothing$ verwendet. Ein Kasten hinter der Blende gestattet, ein oder mehrere Rot- und Gelbfilter in den Strahlengang einzuschalten. Hinter den Filtern befindet sich die photoelektrische Zelle, deren Gitter mit dem Faden eines Wulfschen Elektrometers verbunden ist. Weitere Einzelheiten geben unsere Druckschriften Sphäro 7740, die ebenso wie Angebote kostenlos und unverbindlich zur Verfügung stehen.

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn MÜNCHEN



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
 Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14

15. Juli 1930

Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. August 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

G. Kortüm, Die Dispersion der optischen Drehung amorpher Systeme. Mit Tafel XII. S. 641.

Bericht über Vorträge und Diskussionen gehalten an der Versammlung der Faraday Society in London (25.—28. April 1930). Von E. Bretscher.

G. Temple, Die wellenmechanische Behandlung der optischen Aktivität und der optisch aktiven Moleküle. S. 671.

R. de Malleman, Molekulare Theorien und optische Aktivität. S. 672.

W. Kuhn, Die physikalische Deutung des optischen Drehvermögens. S. 674.

K. L. Wolf, Das Prinzip der freien Drehbarkeit von optisch-aktiven Molekülen. S. 676.

H. G. Rule, Die Einwirkung polarer Substituenten auf das optische Drehvermögen organischer Verbindungen. S. 677.

M. Betti, Optisches Drehvermögen und chemische Konstitution. S. 679.

R. Descamps, Methode zur Messung des optischen Drehvermögens im Ultraviolett. S. 679.

Th. M. Lowry u. G. Owen, Be-

merkungen zur Berechnung der Dispersionsgleichung. S. 679.

A. Cotton, Die Existenz raze-mischer Verbindungen in Lösungen und die Anwendung des Zirkulardichroismus zur Herstellung aktiver Verbindungen. S. 680.

E. Darmon, Salzeffekt und optisches Drehvermögen. S. 681.

G. Bruhat, Absorption und Rotationsdispersion von Weinsäurelösungen. S. 681.

P. C. Austin, Rotationsdispersion der Weinsäure und ihrer Derivate. S. 682.

R. Lucas, Über die Ursache der Änderung des Drehvermögens eines aktiven Körpers. S. 683.

G. Owen, Einfluß der Konzentration auf die Konstanten der Rotationsdispersionsgleichung des Kamphers in Äthylalkohol. S. 684.

W. H. Mills, Molekulare Dis-symmetrie. S. 684.

J. Kenyon, Beziehung zwischen Drehvermögen der Glieder homologer Reihen. S. 686.

J. Read, Optische Superposition. S. 686.

Originalmitteilungen:

F. Rother und W. M. Cohn,

Neue Untersuchungen über die blaugraue Brennfleckstrahlung der Lillienfeld-Röntgenröhre. Mit Tafel XIII. S. 687.

R. Seeliger u. H. Wulfhekel, Studien über den Mechanismus des Lichtbogens. III. Über Bogenentladungen bei tiefen Drucken. S. 691.

W. Gerlach, Über die Raman-banden des Wassers. Mit Tafel XIV—XVIII. S. 695.

E. H. L. Meyer, Über die Ramanbanden des Wassers. Mit Tafel XIX. S. 699.

P. Guillery, Über die Dispersion einiger organischer Flüssigkeiten im Ultraviolett. S. 700.

Besprechungen:

W. Peddie, Molecular magnetism. S. 710.

Handbuch der allgemeinen Chemie (Ostwald-Walden-Drucker). VI. F. Ephraim, Chemische Valenz- und Bindungslehre. S. 711.

G. Berndt, Grundlagen und Geräte technischer Längenmessungen. S. 711.

Handbuch der Experimentalphysik. Von W. Wien, F. Harms u. H. Lenz. IX, 1. S. 712.

Personalien. S. 712.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Dispersion der optischen Drehung amorpher Systeme.

Von G. Kortüm.

Mit Tafel XII.

Inhaltsübersicht.

- I. Rationelle Theorien der optischen Aktivität und ihre experimentelle Prüfung.
 - A. Theorie nach Drude.
 - B. Neuere Theorien.
- II. Empirische Ordnungsversuche.
 1. Unterscheidung von „normaler“ und „anomaler“ Rotationsdispersion nach Tschugaëff.
 2. Unterscheidung von „einfacher“ und „komplexer“ Rotationsdispersion nach Lowry.
 3. Die Herkunft anomaler Rotationsdispersion außerhalb von Absorptionsgebieten.
 4. Rein empirische Kennzeichen von Rotationsdispersionskurven.
- III. Meßmethodik im Ultraviolett.
 - A. Allgemeines über Fehlerquellen in optischen Anordnungen.
 - B. Photographische Methoden.
 - C. Lichtelektrische Methode.
- IV. Literatur.

Die Entdeckung der Rotationsdispersion (R.D.) ging derjenigen der optischen Aktivität zeitlich voran. Denn Biot wurde zu der Erkenntnis des Drehungsvermögens organischer Substanzen geführt durch eine Beobachtung von Arago, daß beim Einschalten einer Quarzplatte zwischen zwei Nicols Farben auftraten, die sich aus der verschieden starken Drehung der Polarisations-ebene des Lichtes für die einzelnen Wellenlängen erklären. Obwohl schon Biot (16, 18) selbst wiederholt auf die Wichtigkeit von Dispersionsmessungen der optischen Drehung hingewiesen hat, blieben die Drehungsmessungen bis in die neueste Zeit fast immer auf die D-Linie des Natriums beschränkt und erst langsam wurde die Bedeutung erkannt, welche die R.D. für die Aufklärung des Molekülbaues besitzt. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß lange Zeit nur empirische Beziehungen für die Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge existierten und

erst Drude 80 Jahre nach der Aufstellung der Biotschen Formel $[\alpha] = k/\lambda^2$ ein Gesetz fand, welches einen rationellen Zusammenhang zwischen dem Drehungsvermögen und anderen physikalischen Eigenschaften des Moleküls herstellte.

Diese Entwicklung der Dinge brachte es mit sich, daß das gesamte Gebiet der optischen Aktivität mit seinem ungeheuren Material an Messungen auch heute noch ziemlich verworren erscheint; die Messungen sind ja auch in ganz verschiedener Absicht, teils zur Identifizierung organischer Verbindungen, teils zur Aufklärung stereochemischer Fragen, teils zur Erforschung der Abhängigkeit der Drehung von Wellenlänge, Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel und Konstitution unternommen worden. Ähnliches gilt für die R.D. im besonderen. Der vorliegende Bericht soll daher der Aufgabe dienen, einen Überblick über die Entwicklung dieses Gebietes und eine kritische Zusammenfassung der Meßergebnisse vom Standpunkt ihrer Wertung für physikalische Zusammenhänge zu geben. Wir stellen daher die physikalischen Theorien der optischen Aktivität voran (I), wenn auch in ihnen oft nur gewisse Minimalbedingungen erscheinen, welche für das Auftreten optischer Aktivität maßgebend sind. Anschließend geben wir einen Überblick über die wichtigsten, von einzelnen Forschern bevorzugten empirischen und halbempirischen Ordnungsversuche der Tatsachen, weil in diesen Arbeiten eine Menge Material enthalten ist, das zur Prüfung und Weiterbildung der rationellen Theorien äußerst wertvoll zu werden verspricht (II). Schließlich wird die Meßmethodik der R.D. im Ultravioletten kurz zusammenfassend geschildert, z. T. deshalb, weil die betr. Literatur in anderen neueren Übersichten meist nur sehr kurz und daher auch nur wenig vollständig berücksichtigt wurde (III)¹.

I. Rationelle Theorien der optischen Aktivität und ihre experimentelle Prüfung.

A. Theorie nach Drude.

Für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in isotropen materiellen Körpern gelten die Maxwell'schen Gleichungen für Dielektrika. Sie ergeben die bekannte Beziehung

$$\varepsilon = n^2, \quad (1)$$

wobei ε die elektrostatisch gemessene Dielektrizitätskonstante, n den Brechungsindex bezeichnet. Diese Gleichung ist für einen großen Wellenlängenbereich erfüllt, versagt aber bei Wechselfeldern hoher Frequenz, wie sie in den Licht-

wellen vorliegen, da hier n von der Wellenlänge abhängig wird. Die Abhängigkeit rührt nach den Vorstellungen der Elektronentheorie davon her, daß die in der Materie vorhandenen Ionen und Elektronen durch die Lichtwelle zum Mitschwingen angeregt werden und so durch ihre Bewegung das elektromagnetische Feld bestimmen. Diese Anschauungen wurden zuerst von Lorentz (66), Planck (90) und Drude (36, 37) entwickelt und führten zu einer vollständigen Theorie der Dispersionserscheinungen. Man denkt sich einen Körper aus schwingungsfähigen Gebilden (Molekülen) aufgebaut, deren Dimensionen und Abstände klein sein sollen gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichtes und deren jedes eine gewisse Anzahl Resonatoren trägt. Je nachdem man die Schwingungen dieser Resonatoren als unabhängig voneinander oder als gegenseitig gekoppelt annimmt, kommt man zu einer Darstellung der Dispersion bzw. der optischen Aktivität.

Die Änderung des elektromagnetischen Feldes der Lichtwelle durch Einwirkung schwingender Teilchen beruht auf der sog. Polarisation der Moleküle, die unter dem Einfluß des Feldes zu Dipolen verzerrt werden, wobei die Polarisation eines einzelnen Moleküls $p = e \cdot x$ = Ladung Abstand ist. Bezeichnet $\mathfrak{D}$ die Feldstärke im Vakuum, $\mathfrak{E}$ dieselbe innerhalb des Mediums und N die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, so ist

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi Np \quad (2)$$

und da $\frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{E}}$ laut Definition gleich ε , so wird

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi Np}{\mathfrak{E}} = n^2. \quad (3)$$

Um p in Abhängigkeit von der Frequenz des einfallenden Lichtes auszudrücken, muß man von der Tatsache ausgehen, daß der Brechungsindex unabhängig von der Stärke des Lichtes, also von der Amplitude der Schwingung ist. Es muß sich also um erzwungene quasielastische Schwingungen handeln, deren Differentialgleichung in allgemeiner Form lautet:

$$m \frac{\hat{c}^2 x}{\hat{c} t^2} + r e^2 \frac{\hat{c} x}{\hat{c} t} + \frac{m}{4\pi^2 \gamma_h^2} \cdot x = e \cdot E_x = e \cdot E_{0x} \cdot e^{i2\pi \nu t}. \quad (4)$$

Der erste Summand stellt die Trägheitskraft dar, der zweite die Dämpfung, die proportional der Geschwindigkeit gesetzt ist, der dritte die rücktreibende Kraft und $e \cdot E_x$ die gesamte, von außen wirkende Kraft der Lichtwelle. Die Lösung der Gleichung lautet:

$$x = \frac{e \cdot E_{0x} \cdot e^{i2\pi \nu t}}{2\pi m \left[2\pi (\nu_h^2 - \nu^2) + \frac{r e^2}{m} \cdot i \nu \right]}, \quad (5)$$

¹) Anmerkung bei der Korrektur: Eine Zusammenstellung der photographischen Methoden hat inzwischen R. Descamps in den Trans. Farad. Soc. 1930 gegeben.

wobei ν_h die Eigenfrequenz der freien Schwingung darstellt. Setzt man diesen Wert in (3) ein und berücksichtigt man, daß ein Molekül im allgemeinen nicht nur eine, sondern h Resonatorenarten von je p_h Resonatoren besitzen wird, deren Gesamtpolarisation sich aus der Summe der Einzelpolarisationen zusammensetzt, so erhält man

$$\epsilon = n^2 = 1 + \sum_h \frac{Ne^2}{\pi m_h} \cdot \frac{p_h}{(\nu_h^2 - \nu^2) + i 2\pi G \nu}, \quad (6)$$

wobei $G = \frac{e^2 \cdot r}{2\pi m}$ ein Maß für die Dämpfung ist.

Gleichung (6) ist die allgemeine Dispersionsgleichung, wie sie Drude¹⁾ abgeleitet hat, allerdings ohne Berücksichtigung der „Lorentz-Lorenzschen“ Kraft.

Der so definierte Brechungsindex ist komplex und bedingt daher eine Lichtabsorption. Setzt man $n = n(1 - i\kappa)$ und zerlegt die Gleichung in den reellen und den imaginären Teil, so erhält man die Beziehungen:

$$n^2(1 - \kappa^2) = 1 + \sum_h \frac{Ne^2 p_h}{\pi m_h} \cdot \frac{(\nu_h^2 - \nu^2)}{(\nu_h^2 - \nu^2)^2 + G^2 \nu^2} \quad (7)$$

$$2n^2\kappa = \sum_h \frac{Ne^2 p_h}{\pi m_h} \cdot \frac{G\nu}{(\nu_h^2 - \nu^2)^2 + G^2 \nu^2}. \quad (8)$$

Der Absorptionsindex κ ist definiert durch $I = I_0 \cdot e^{-\frac{4\pi\kappa d}{\lambda}}$; d. h. die Größe $\frac{\lambda}{4\pi\kappa}$ mißt die

Schichtdicke, innerhalb deren die Intensität I_0 auf den e -ten Teil abnimmt. $n \cdot \kappa$ bezeichnet man als Extinktionsmodul; ist $n \sim 1$ (wie bei Gasen), so kann man $n^2 \cdot \kappa$ anstatt $n \cdot \kappa$ als Maß für die Absorption nehmen. Darf man κ^2 gegen 1 vernachlässigen, so gibt (7) die Dispersion wieder²⁾.

Drude hat diese Gleichungen zuerst auf asymmetrische Körper ausgedehnt, wodurch er zu entsprechenden Ausdrücken für die zirkulare Doppelbrechung und den Zirkulardichroismus gelangte. Er kam dadurch in die Lage, den als „Cottoneffekt“ bezeichneten Zusammenhang zwischen Absorption und R.D. zu erklären und eine Theorie aufzustellen, die sich auch in vielen Einzelheiten mit den Erfahrungstatsachen deckt. Zur formalen Berücksichtigung der Asymmetrie führte er in die Gleichung der Lichtausbreitung (4) in optisch aktiven Körpern einen Rotations-term ein, der sich in einer Änderung der Kraftwirkung des elektromagnetischen Feldes auf die Elektronenschwingungen äußert: die von außen wirkende Kraft der Lichtwelle wird also nicht

mehr als $e \cdot E_x$, sondern als

$$e(E_x + f' \text{rot}_x \mathfrak{E}) \quad (9)$$

angesetzt. Drude sucht dieses Vorgehen durch die Annahme zu veranschaulichen, daß die Elektronen unter dem Einfluß der asymmetrischen Struktur des Moleküls nicht gerade Bahnen, sondern in bestimmtem Sinn gewundene Schraubenlinien beschreiben, wobei das Vorzeichen von f' , der sog. „Aktivitätskoeffizienten“ den Sinn der Schraubenwindung bestimmt. Es ergibt sich dann für die Ausbreitung einer linear polarisierten Lichtwelle in Richtung der z -Achse — im Einklang mit den Ansichten und Versuchen von Fresnel —, daß sich die lineare Welle in zwei entgegengesetzt zirkulare Wellen aufspaltet, die verschiedene Brechungsindizes n_l und n_r und verschiedene Absorptionsindizes κ_l und κ_r aufweisen. Die den Gleichungen (7) und (8) entsprechenden Formeln lauten:

a) für die zirkulare Doppelbrechung

$$n_l - n_r = \sum_h \frac{Ne^2 p_h}{\pi m_h} \cdot \frac{4\pi f'}{c} \cdot \frac{\nu(\nu_h^2 - \nu^2)}{(\nu_h^2 - \nu^2)^2 + G^2 \nu^2}, \quad (10)$$

b) für den Zirkulardichroismus

$$n_l \kappa_l - n_r \kappa_r = \sum_h \frac{Ne^2 p_h}{\pi m_h} \cdot \frac{4\pi f'}{c} \cdot \frac{G\nu^2}{(\nu_h^2 - \nu^2)^2 + G^2 \nu^2}. \quad (11)$$

Aus der zirkularen Doppelbrechung errechnet sich das optische Drehungsvermögen nach der schon von Fresnel angegebenen Formel zu

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda} (n_l - n_r), \quad (12)$$

wo d die durchstrahlte Schichtdicke angibt. Positive Werte von α entsprechen einer Rechtsdrehung. Der Zirkulardichroismus äußert sich darin, daß die Amplitude der rechts-zirkularen

Welle im Verhältnis $e^{-\frac{2\pi\kappa_r d}{\lambda}}$, die der links-zirkularen Welle im Verhältnis $e^{-\frac{2\pi\kappa_l d}{\lambda}}$ abnimmt, so daß sich die austretenden Wellen nicht mehr zu einer linearen, sondern zu einer elliptischen Welle zusammensetzen, deren Elliptizität sich leicht aus dem Verhältnis der Halbachsen zu

$$\tan \varphi = \frac{1 - e^{-\frac{2\pi(\kappa_l - \kappa_r)d}{\lambda}}}{1 + e^{-\frac{2\pi(\kappa_l - \kappa_r)d}{\lambda}}} \quad (13)$$

ergibt. Wenn der Ausdruck $\frac{2\pi(\kappa_l - \kappa_r)d}{\lambda}$ klein ist,

so ist auch der Winkel φ klein, und man kann (13) in eine Reihe entwickeln. Indem man die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt, kommt man zu einer der Gleichung (12) analogen Formel für die

1) Die Formel bei Drude (37, Seite 368) ergibt sich leicht durch Umrechnung.

2) Über die experimentelle Bestätigung dieser Formel vgl. z. B. K. L. Wolf u. K. F. Herzfeld, Absorption und Dispersion (11).

Elliptizität:

$$\varphi = \frac{\pi d}{\lambda} (n_l \kappa_l - n_r \kappa_r). \quad (14)$$

In den Gleichungen (12) und (14) sind die Klammerausdrücke sehr kleine Differenzen; da aber auch λ im Gebiete des sichtbaren und ultravioletten Spektrums klein ist, so werden α und φ zu meßbaren Größen. Im Gebiete sehr langer Wellen werden gleich große zirkuläre Doppelbrechungen nur entsprechend kleinere Drehungswerte hervorbringen können.

Unter der Voraussetzung, daß im Molekül nur eine aktive Elektronengattung vorhanden ist, daß also die Gleichungen (10) und (11) sich durch je einen einzigen Term darstellen lassen, kommt man zu der Beziehung

$$\frac{\alpha}{\varphi} = \frac{\nu_h^2 - \nu^2}{G \cdot \nu}, \quad (15)$$

die einen Ausdruck für die Regel von Natan-son (83) darstellt: Da G seiner Natur nach eine positive Größe ist, hängt das Vorzeichen von $\frac{\alpha}{\varphi}$ nur von der Wellenlänge ab in dem Sinne, daß auf der langwelligen Seite einer Bande die am stärksten absorbierte zirkuläre Welle auch den größeren Brechungsindex hat; auf der kurzwelligen Seite ist es umgekehrt. Wird also etwa links-zirkuläres Licht stärker absorbiert als rechts-zirkuläres, so wird der Körper auf der langwelligen Seite der Bande Rechtsdrehung, auf der

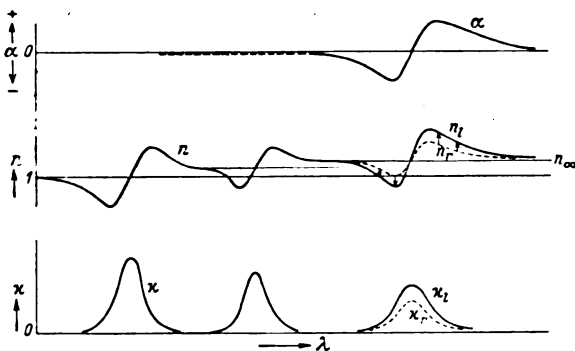


Fig. 1. Schematischer Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient, Brechungsindex und Drehungsvermögen.

kurzwelligen Linksdrehung zeigen, eine Regel, die sich in der Erfahrung allgemein bestätigt hat (23, 84). Die allgemeinen Zusammenhänge zwischen Absorptionskoeffizient, Brechungsindex und Drehung in Abhängigkeit von der Wellenlänge gehen aus der schematischen Fig. 1 hervor. Zur Verdeutlichung der Formeln (7) und (8) sind links zwei Absorptionsgebiete ohne Zirkulardichroismus dargestellt; das rechts gezeichnete

Gebiet veranschaulicht die Beziehungen (10) bis (15).

Eine weitere Gesetzmäßigkeit, die einen Anhaltspunkt nicht nur über das Vorzeichen, sondern auch über die Größe der zu erwartenden Drehung gibt, hat Bruhat (23) aus den Formeln (7) bis (11) abgeleitet, und zwar für folgende Voraussetzungen: a) daß wiederum nur je ein Term der Summen notwendig ist; b) daß die Absorption so schwach ist, daß man κ^2 gegen κ^2 vernachlässigen kann; c) daß der Beitrag der aktiven Bande zum Brechungsindex gegenüber seinem Gesamtwert verschwindet. In diesem Fall lassen sich die Gleichungen (7) bis (11) in der Form schreiben:

$$n - n_\infty = \frac{C}{2n} \cdot \frac{p}{G} \quad (7a)$$

$$n\kappa = \frac{C}{2n} \cdot \frac{q}{G} \quad (8a)$$

$$n_l - n_r = \frac{D}{G} \cdot p \quad (10a)$$

$$n_l \kappa_l - n_r \kappa_r = \frac{D}{G} \cdot q, \quad (11a)$$

n_∞ bezeichnet also den Brechungsindex, den man ohne die aktive Absorptionsbande haben würde. (Vgl. Fig. 1.) Es bedeuten ferner C und D die Konstanten: $C = \frac{N e^2}{\pi m}$; $D = C \cdot \frac{4\pi f'}{c}$. Dagegen sind p und q von der relativen Verstimmung $x = \frac{\nu_h}{\nu}$ der einfallenden Frequenz ν gegenüber ν_h und von der Dämpfung abhängig:

$$p = \frac{K_0 \cdot x(x^2 - 1)}{(x^2 - 1)^2 + K_0^2 x^2}; \quad q = \frac{K_0^2 x^2}{(x^2 - 1)^2 + K_0^2 x^2},$$

wobei noch $K_0 = \frac{G}{\nu_h}$ gesetzt ist.

Es lassen sich also sowohl Brechungs- und Absorptionsindex (7a) (8a) wie Drehungsvermögen und Zirkulardichroismus (10a) (11a) in erster Näherung durch die Funktionen p und q darstellen. Trägt man p und q auf in Abhängigkeit von $\log x$ und für verschiedene Werte der Konstanten K_0 , so erhält man die charakteristischen Kurvenscharen der Fig. 2. Die p -Kurven sind symmetrisch in bezug auf den Nullpunkt, die q -Kurven in bezug auf die Mittelachse. p erreicht ein Maximum mit dem Wert $1/2$ für eine Frequenz ν_1 und ein Minimum $-1/2$ für eine Frequenz ν_2 ; beide Frequenzen liegen umso näher der Frequenz ν_h des Absorptionsmaximums, je kleiner die Dämpfung K_0 ist. q hat den Höchstwert für $\nu = \nu_h$ und konvergiert gegen Null, wenn $\nu \ll \nu_h$ wird. Da nun p und q jeweils den Ausdrücken $n_l - n_r$ und $n_l \kappa_l - n_r \kappa_r$ propor-

tional sind und damit nach (12) und (14) bei gleichen Schichtdicken auch proportional $\alpha \cdot \lambda$ und $\varphi \cdot \lambda$, so ergibt sich die Beziehung

$$\alpha_1 \cdot \lambda_1 - \alpha_2 \cdot \lambda_2 = \varphi_h \cdot \lambda_h, \quad (16)$$

oder in erster Näherung ($\lambda_1 \sim \lambda_h \sim \lambda_2$):

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \varphi_h, \quad (16a)$$

d. h. die Differenz zwischen der maximalen Drehung α_1 auf der langwelligen Seite einer Absorptionsbande und der minimalen Drehung

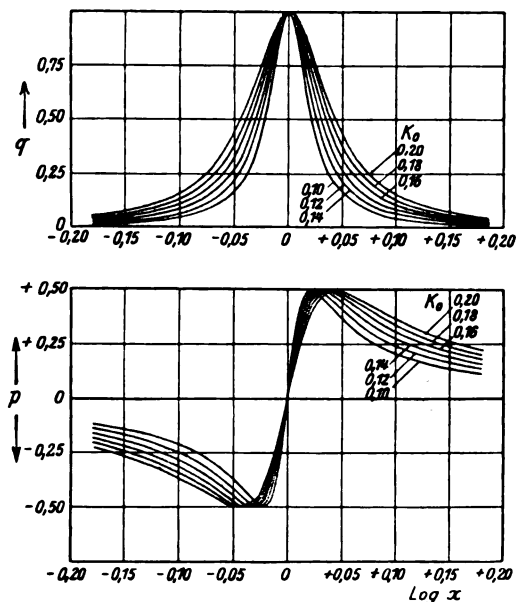


Fig. 2.

α_2 auf der kurzwelligen Seite derselben ist annähernd gleich der maximalen Elliptizität im Innern der Bande und läßt daher einen Schluß auf den zu erwartenden maximalen Dichroismus zu.

Die gleichen Überlegungen gelten nach (7a)

und (8a) auch für die Größen $n(n - n_\infty)$ und $n^2\kappa$, die ebenfalls jeweils den Funktionen p und q proportional sind. Da nun n selbst innerhalb der Bande weit weniger variiert, als p und q , so kann man — wieder in erster Näherung — die Änderung von p und q mit der Frequenz derjenigen von $n - n_\infty$ und $n\kappa$ gleichsetzen. Man kommt dadurch zu folgender Regel: Die Abweichung der einfachen Dispersionskurve von dem Verlauf, den sie ohne Vorhandensein der aktiven Absorptionsbande zeigen würde, erreicht Maxima für diejenigen Frequenzen ν_1 und ν_2 , für welche der absolute Wert der Drehung, d. h. die Differenz der Brechungsindizes für links- und rechts-zirkuläres Licht ebenfalls Maxima besitzt; diese Höchstwerte sind gleich der Hälfte des Maximalwertes vom Absorptionskoeffizienten. Die Theorie von Drude liefert also auch eine Beziehung zwischen der bekannten Anomalie der gewöhnlichen Dispersion in der Nähe einer (aktiven) Absorptionsbande und dem Cottoneneffekt, wie auch Cotton (31) selbst schon hervorgehoben hat.

Die Beziehung (16) ist von Bruhat an einer ganzen Reihe von Substanzen, die teils von Cotton (30), teils von Olmstead (84), teils von ihm selbst (24) untersucht wurden, geprüft und als gültig befunden worden. Die folgende Tabelle gibt einen Auszug der gefundenen Werte wieder.

Wie die Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen $\alpha_1\lambda_1 - \alpha_2\lambda_2$ und $\varphi_h\lambda_h$ in den meisten Fällen sehr gut. Wo sie weniger gut erscheint, läßt sich die Unstimmigkeit auf das Vorhandensein mehrerer aktiver Körper oder mehrerer Absorptionsbanden im Molekül zurückführen, deren Beiträge sich überlagern. So besitzt z. B. in NH_3 gelöstes Co-Tartrat außer der im Grün gelegenen untersuchten Bande eine weitere Absorption im Rot, die entgegengesetzten Dichroismus und infolgedessen Drehungen gleichen Vorzeichens im Gelb aufweist, so daß sie

Tabelle I.

Untersuchte Lösungen	α_1	λ_1 m μ	α_2	λ_2 m μ	φ_h	λ_h	$\alpha_1\lambda_1 - \alpha_2\lambda_2$	$\varphi_h\lambda_h$
K-Tartrat + K-Bichromat . . .	+ 170'	606	- 170'	538	+ 335'	575	+ 19,5	+ 19,3
K-Tartrat + Chromalaun . . .	+ 135	610	- 75	518	+ 215	581	+ 12,3	+ 12,5
+ 10 ccm Chromalaun	+ 115	608	- 52	525	+ 165	582	+ 9,7	+ 9,6
+ 5 ccm „	+ 75	610	- 5	520	+ 85	570	+ 4,83	+ 4,84
NH_4 -Tartrat + Chromalaun . . .	- 22	581	+ 115	530	- 90	570	- 7,4	- 5,2
Na-Tartrat + „	- 85	581	+ 195	520	- 265	550	- 15,0	- 14,6
CrO_3 + K-Tartrat . . .	+ 57	616	- 46	530	+ 104	575	+ 5,95	+ 5,98
Cr-Azetat + K-Tartrat . . .	- 25	600	+ 38	516	- 51	565	- 3,45	- 2,90
CrO_3 + K-Laktat . . .	+ 5	625	- 8	530	+ 12	570	+ 0,73	+ 0,69
CrO_3 + Äpfelsäure . . .	+ 2,5	590	- 4	530	+ 4,5	560	+ 0,34	+ 0,25
Zuckersaures Ca und Cu . . .	- 8	670	+ 8	530	- 14	585	- 0,96	- 0,82
Co-Tartrat in NH_3 . . .	- 10	575	+ 39	465	- 29	560	- 2,39	- 1,63
Mn-Tartrat in NH_3 . . .	- 3	600	+ 12	445	- 10	540	- 0,71	- 0,54
Bornylimidoxanthid . . .	- 725	575	+ 11	515	- 195	525	- 0,98	- 1,02

den absoluten Wert von $\varphi_A \lambda_A$ erniedrigt und den von $\alpha_1 \lambda_1 - \alpha_2 \lambda_2$ erhöht. Die Tabelle zeigt ferner, daß die Regel von Natanson, die in der Gleichheit des Vorzeichens von α_1 und φ_A zum Ausdruck kommt, ausnahmslos bestätigt ist.

Bruhat vermochte weiter in einigen Fällen, in denen besonders exakte Messungen vorlagen, eine quantitative Übereinstimmung der Versuche mit den aus Drudes Theorie berechneten Werten nachzuweisen. Die Konstanten ν_k , K und $\frac{D}{G}$

der Gleichungen (10a) und (11a) lassen sich aus der experimentell gefundenen Kurve des Zirkulardichroismus sehr genau bestimmen, da der Einfluß benachbarter Absorptionsbanden auf die q -Kurve relativ viel geringer ist, als auf die Drehungen. (Die q -Kurven konvergieren rasch gegen Null, wenn man sich von der Eigenfrequenz ν_k entfernt.) Ist dieser Einfluß trotzdem noch bemerkbar, so äußert er sich in einem schwachen, fast konstanten Dichroismus, den man den gemessenen Werten hinzufügen bzw. von ihnen abziehen muß. Mit Hilfe dieser Konstanten kann man die Kurve q als $f(\log x)$ konstruieren und sie mit den aus der gemessenen Elliptizität berechneten q -Werten vergleichen. Berechnet man weiter die theoretische p -Kurve, so muß diese mit den aus den Drehungsmessungen erhaltenen p -Werten zusammenfallen. Es erfolgt also ein Vergleich der R.D. mit einer aus der Theorie ab-

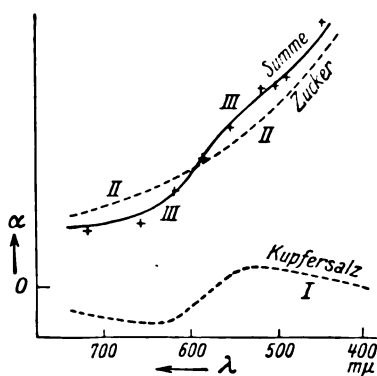


Fig. 3. Vergleich einer aus Absorptionsmessungen abgeleiteten R.D.-Kurve mit direkten Drehungsmessungen.

geleiteten Kurve, die sich allein aus Absorptionsmessungen errechnet, ohne sonst irgendwelche Voraussetzungen zu enthalten. Bruhat fand die geforderte Übereinstimmung an Lösungen von Kalium-Chrom-Tartrat vollkommen bestätigt. Er konnte sie auch für den Fall nachweisen, daß noch ein zweiter, aktiver Körper gleichzeitig anwesend war, wie in Lösungen von zuckersaurem Cu und Cu und einem Überschuß von Zucker.

Fig. 3 zeigt diese Verhältnisse. Die ge-

strichelte Kurve des zuckersauren Kupfers I ist in der angegebenen Weise aus dem Dichroismus berechnet und ergibt zu der Kurve II einer reinen Zuckerlösung addiert die Kurve III, die mit den gemessenen Drehungswerten recht gut zusammenfällt. Weitere Beispiele bei Bruhat (24).

Auch die aus den Gleichungen (7a) und (8a) abgeleitete Regel, daß innerhalb einer Absorptionsbande die maximale Abweichung der Dispersionskurve vom normalen Verlauf gleich sein muß der Hälfte des Höchstwertes vom Absorptionsindex, wurde von Bruhat an übersättigten Lösungen von Diphenyl-bornylimidoxanthid bestätigt. Weitere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Absorption und R.D. vom Standpunkt der Drudeschen Gleichungen sind von N. Wedeneewa (119) an Kampferchinonlösungen durchgeführt worden. —

Für durchsichtige Substanzen, deren Eigenfrequenzen soweit im Ultraviolett liegen, daß man das Dämpfungsglied vernachlässigen kann, vereinfacht sich die Drudesche Gleichung. Aus den Formeln (10) und (12) ergibt sich (für $G = 0$) unter Umrechnung auf das gebräuchlichere λ für die spezifische Drehung:

$$[\alpha] = \sum_k \frac{k_k}{\lambda^2 - \lambda_k^2}. \quad (17)$$

Genügt zur Darstellung einer Kurve ein Term der Summe, so spricht man von „einfacher“ R.D., sind mehrere Terme zur Wiedergabe der Messungen nötig, von „komplexer“ R.D. Zuweilen werden auch die Formeln nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Konstanten unterschieden.

Drude selbst hat diese Gleichung beim Quarz zuerst an der Erfahrung geprüft und festgestellt, daß sich die R.D. des Quarzes durch eine zweitermige (dreikonstantige) Formel darstellen läßt:

$$[\alpha] = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k'}{\lambda^2}. \quad \text{Die Eigenfrequenz } \lambda_1 \text{ er-}$$

gibt sich aus Messungen des Brechungsvermögens, die des zweiten Terms liegt im äußersten Ultraviolett, so daß man sie gegenüber λ vernachlässigen kann. Die Gleichung vermag die Messungen von 2,140 bis 0,219 μ gut wiederzugeben. Pickard und Hunter (88) fanden eine für direkte Absorptionsmessung geeignete aktive Substanz in dem gelb gefärbten d - γ -Nonylnitrit, das komplexe R.D. besitzt, die sich durch die Formel

$$[\alpha] = \frac{0,76}{\lambda^2 - 0,135} + \frac{0,43}{\lambda^2} \text{ wiedergeben läßt. Dar-}$$

aus berechnet sich für das Absorptionsmaximum $\lambda_1 = \sqrt{0,135} = 3680 \text{ \AA}$. Die direkte Messung ergab ein zwischen 3670 und 3720 $\text{\AA}$ liegendes breites Band. Ebenso errechnete sich aus der Sellmeierschen Formel für die Dispersion die

Wellenlänge der Eigenschwingung in Übereinstimmung damit zu $3700 \text{ \AA}$. Trotzdem haben diese Messungen für die Bestätigung der Drudeschen Theorie wohl nur qualitativen Wert. Wie nämlich Lowry (72) gezeigt hat, führt die Berechnung des Absorptionsmaximums aus einer dreikonstantigen Formel zu einem falschen Wert wegen der Vernachlässigung der 4. hochfrequenten Dispersionskonstanten. In diesem Fall rührt die Übereinstimmung bei (88) mit dem gemessenen Wert daher, daß auch das Maximum der selektiven Absorption durch eine allgemeine Absorption verschoben erscheint. Ähnliche Verhältnisse liegen beim Kampfer vor. Dieser zeigt in Benzol- und Cyclohexanlösungen das gleiche Absorptionsmaximum bei $2880 \text{ \AA}$, dagegen ist die aus einer dreikonstantigen Formel für die Cyclohexanlösung berechnete niederfrequente Eigenschwingung etwa $70 \text{ \AA}$ gegen die aus einer vierkonstantigen Gleichung für die Benzollösung errechneten verschoben. In neuester Zeit haben G. Bruhat und R. Legris (25) die Drudesche Gleichung für die R.D. der Weinsäure und Tartrate herangezogen, indem sie die aus Absorptionsmessungen bestimmten Eigenfrequenzen in die zweitermige Formel einführten. Es ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den Messungen bis in die Nähe des bei $2330 \text{ \AA}$. liegenden Absorptionsbandes.

Die zahlreichen Anwendungen der vereinfachten Drudeschen Gleichung (s. unter II) zur Darstellung der R.D. transparenter Medien haben für die experimentelle Bestätigung der Drudeschen Theorie keine tiefere Bedeutung, da die Konstanten λ_k fast stets aus den Drehungsmessungen selbst abgeleitet sind, ohne daß sie durch unabhängige Bestimmungen der Eigenfrequenzen mittels Dispersions-, Reflexions- oder Absorptionsmessungen bestätigt worden wären.

B. Neuere Theorien.

Die Drudesche Theorie kann man als die klassische Theorie der optischen Aktivität ansehen. Aber obgleich sie in allen Fällen, in denen sie zum Vergleich herangezogen wurde, den Anforderungen des Experiments genügt, erscheint sie doch unbefriedigend, da sie kein tieferes Verständnis des Drehungsvermögens vom molekulartheoretischen Standpunkt aus zu geben vermag. Vor allem entbehrt die Einführung eines allgemeinen Rotationsterms (Gl. 9) in die Dispersionsgleichungen, die naturgemäß zur formalen Darstellung einer Drehung führen muß, der notwendigen physikalischen Begründung, da die von Drude gebrauchte Vorstellung schraubenförmiger Elektronenbahnen lediglich den Wert einer gewissen Veranschaulichung haben kann. Ferner konnte die Theorie den Chemiker nicht befriedigen, für den die Erscheinung der optischen

Aktivität unlösbar mit der molekularen Struktur verknüpft ist, besonders seitdem Le Bel und van't Hoff den Begriff des „asymmetrischen Kohlenstoffatoms“ eingeführt haben. Schließlich bleibt auch der Einfluß von Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel auf den Wert der Drehung ungeklärt, deren Abhängigkeit von diesen Größen sehr frühzeitige Beachtung gefunden hatte¹⁾. Es war daher in erster Linie die Aufgabe einer erweiterten Theorie, die Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Molekülbau aufzudecken, d. h. sowohl die geometrische Asymmetrie des Moleküls als auch das Drehungsvermögen eines Körpers auf eine gemeinsame Ursache, nämlich auf die Wirkung der zwischen den Atomen und größeren Molekülteilen herrschenden Kräfte zurückzuführen. Wir unterscheiden zwei Hauptgruppen theoretischer Arbeiten nach ihren Grundeinstellungen.

1. Das Drehungsvermögen beruht auf der gegenseitigen Koppelung von Elektronenschwingungen innerhalb des Moleküls, dessen Durchmesser im Verhältnis zur einfallenden Wellenlänge als kleine Größe erster Ordnung betrachtet wird.

Die von I. Stark (106), C. W. Oseen (85), M. Born (21, 22), F. Gray (42) und A. Landé (59, 60) entwickelten Theorien sind in den Grundannahmen analog und unterscheiden sich nur in der Art der Behandlung. Die Bedingungen für das Auftreten optischer Aktivität sind:

a) Eine gegenseitige Koppelung der schwingungsfähigen Teilchen des Moleküls, die unter dem Einfluß molekularer Kräfte Gleichgewichtslagen besitzen, um die sie schwingen können. Bindungs- und Koppelungskräfte sind also wesensgleich.

b) Ein endliches Verhältnis zwischen einfallender Wellenlänge und dem Abstand dieser Teilchen. Dieses bewirkt eine Phasenverschiebung der erregenden Lichtwelle bei den einzelnen, nacheinander angeregten Teilchen des Moleküls, wodurch sich ein Unterschied in der Stärke der angreifenden Kraft ergibt, die zu einem verschiedenen Brechungsvermögen für rechts- und linkszirkulares Licht, also zu optischer Aktivität führt.

Diese Vorstellungen, die bei Stark noch rein qualitativer Natur sind, wurden zuerst von Oseen exakt entwickelt. Die schwingungsfähigen Elektronen des Moleküls werden als elektromagnetische Resonatoren betrachtet, die sich durch gegenseitige Induktion beeinflussen; die Koppe-

¹⁾ Um die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Konzentration darzustellen, hat G. H. Livens (63, 64) eine Erweiterung der Drudeschen Theorie gegeben.

Tabelle II.

Konz. in Volumproz.	$\lambda = 710 \text{ m}\mu$		$\lambda = 589 \text{ m}\mu$		$\lambda = 546 \text{ m}\mu$		$\lambda = 436 \text{ m}\mu$	
	k'	k	k'	k	k'	k	k'	k
10,02	5,840	22,613	9,367	36,354	11,488	44,638	23,199	90,60
20,00	5,775	22,545	9,284	36,315	11,389	44,626	23,033	90,72
30,01	5,728	22,545	9,196	36,285	11,286	44,591	22,875	90,87
39,97	5,672	22,509	9,116	36,268	11,186	44,564	22,713	91,00
49,98	5,623	22,498	9,029	36,218	11,085	44,529	22,543	91,08

lungen beruhen also auf einer elektrodynamischen Wechselwirkung. Die Beziehungen zwischen Drehung und Molekülstruktur erscheinen jedoch so verwickelt, daß sich die Größenordnung des Effektes nicht abschätzen läßt. Dagegen führt die Theorie für den Zusammenhang zwischen der spezifischen Drehung und dem Brechungsindex verdünnter Lösungen zu dem Ausdruck:

$$\frac{[\alpha]}{(n^2 + 2)^2} = k' = \text{konst.}, \quad (18)$$

der der experimentellen Prüfung zugänglich ist. Diese wurde von P. Wetterfors (123) und A. Gumprich (43) an Lösungen von Kampfer und Monobromkampfer in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt, wobei sich jedoch zeigte, daß der Ausdruck (18) keine Konstante, sondern eine lineare Funktion der Konzentration war und in einigen Fällen innerhalb des untersuchten Bereiches bis auf das Doppelte anstieg.

Die Theorie von Born macht keine bestimmten Annahmen über die Art der Koppelungskräfte; dagegen ergibt sich aus dem Mechanismus der Koppelung selbst die notwendige Asymmetriebedingung für das Molekül, da die Verrückungen der einzelnen Partikel nach verschiedenen Richtungen erfolgen. Aus der Theorie geht auch hervor, daß ein Molekül mindestens aus 4 Resonatoren bestehen muß, wenn es optisch aktiv sein soll; ein nur aus 3 Partikeln bestehendes Molekül erfüllt in der Richtung senkrecht zur Ebene seiner Teilchen nicht die Bedingung endlicher Ausdehnung in bezug auf die Wellenlänge und die Schwingungen finden alle innerhalb dieser Ebene selbst statt. Für die Drehung bei einer Schichtdicke von 1 cm ergibt sich der Ausdruck:

$$\alpha = \frac{\pi}{3c^2} \cdot \frac{N}{M} \cdot \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 \cdot \sum_k \frac{\lambda_k^2}{\lambda^2 - \lambda_k^2} (\mathfrak{L}_k \mathfrak{M}_k). \quad (19)$$

Dabei bedeuten: N die Loschmidtsche Zahl, M das Molekulargewicht, n den Brechungsindex, λ_k die verschiedenen Eigenfrequenzen des Moleküls, $(\mathfrak{L}_k \mathfrak{M}_k)$ die charakteristischen Molekülkonstanten, die mit der Stärke der Absorptionsbanden zusammenhängen, deren Lage durch die λ_k bestimmt ist. Die Theorie fordert also ebenfalls die Konstanz des Ausdrucks (18) bei Variation von

Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur. Wie jedoch R. Gans (39, 40) gezeigt hat, sind an der Rechnung Borns zwei Korrekturen anzubringen, die zu der Beziehung führen:

$$\alpha = \frac{2\pi}{3c^2} \cdot \frac{N}{M} \cdot \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right) \cdot \sum_k \frac{\lambda_k^2}{\lambda^2 - \lambda_k^2} (\mathfrak{L}_k \mathfrak{M}_k). \quad (20)$$

Daraus ergibt sich die Unabhängigkeit des Ausdrucks

$$k = \frac{[\alpha]}{n^2 + 2} \quad (21)$$

von den genannten Variablen. K. L. Wolf und H. Volkmann (127) haben die Gleichung (21) an den Messungen von Wetterfors (123) und an eigenen Messungen geprüft und finden sie gut bestätigt. Tabelle II zeigt eine Gegenüberstellung der nach (18) und (21) berechneten k -Werte für Lösungen von Bromkampfer in Azeton verschiedener Konzentration bei verschiedenen Wellenlängen.

Auch die Unabhängigkeit des Ausdrucks (21) vom Lösungsmittel wird durch Messungen an Limonen bestätigt. Die noch bestehenden Abweichungen werden auf den Einfluß der Polarisierbarkeit und des Dipolmoments von Lösungsmittel und aktivem Stoff zurückgeführt¹⁾.

In neuester Zeit hat W. Kuhn (57) die Bornsche Betrachtungsweise zur Erklärung der optischen Aktivität wieder aufgenommen und unter Benutzung eines sehr vereinfachten Modells in durchsichtiger Weise veranschaulicht. Auch kommt in dieser Arbeit die Beziehung des Drehungsvermögens zum Zirkulardichroismus sehr klar zum Ausdruck.

Das benutzte Modell besteht aus zwei quasi-elastisch an ihre Ruhelage gebundenen elektrischen Ladungen, die in der z -Richtung eines rechtwinkligen Achsensystems um eine — in bezug auf die einfallende Wellenlänge — endliche Strecke d verschoben sind und von denen die eine nur in der x -Richtung, die andere nur in der y -Richtung schwingen kann. Beide Schwingungen sind gekoppelt. Aus den Bewegungsgleichungen für die freien Eigenschwingungen (ohne äußere

¹⁾ Vgl. auch den Einfluß des Lösungsmittels auf die Größe der Bandenverschiebung. Tschugaeff (110); K. L. Wolf (126).

Kraftwirkung) ergibt sich ein Unterschied der Gesamtschwingungen, je nachdem das eine oder das andere Teilchen angeregt wurde, und daraus läßt sich bereits qualitativ ein verschiedenes Verhalten der Eigenschwingungen gegen rechts- und linkszirkulares Licht ableiten. Die quantitative Berechnung der erzwungenen Schwingung des Systems unter dem Einfluß einer in Richtung der z -Achse fortschreitenden zirkularen Lichtwelle ermöglicht es, das für die Größe des Brechungsindex maßgebende induzierte elektrische Moment und damit den Beitrag jeder einzelnen Schwingung zum Brechungsindex des betr. zirkularen Lichtes zu bestimmen. Die Summe dieser Beiträge ergibt den Gesamtbetrag der Brechung und man kann nach Gleichung (12) das Drehungsvermögen angeben.

Die Rechnung zeigt, daß die Drehungsbeiträge der einzelnen Schwingungen entgegengesetztes Vorzeichen tragen und sich daher in erster Näherung wegheben. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu dem Verhalten des gewöhnlichen Brechungsindex, dessen Wert sich additiv aus den stets positiven Beiträgen der verschiedenen Absorptionsbanden der einzelnen Gruppen des Moleküls ergibt. Der quantitative Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Stärke der Absorption läßt sich leicht aus der Gleichung (7) ableiten. Diese lautet (wiederum für Gase¹⁾), wenn man die Dämpfung vernachlässigt ($G = 0$):

$$n^2 - 1 = \frac{Ne^2}{\pi m_h} \cdot \sum_h \frac{p_h}{v_h^2 - v^2}. \quad (22)$$

Dabei bedeutet p nach der klassischen Theorie die Anzahl der gleichen Resonatoren einer bestimmten Eigenfrequenz im Molekül; p muß daher ein Maß sein für die Stärke der Absorption bei dieser Frequenz. Quantentheoretisch (38) drückt sich dies darin aus, daß p proportional wird der Absorptionswahrscheinlichkeit, d. h. der Anzahl der Übergänge pro Molekül und Sekunde für eine bestimmte Intensität der Lichtwelle von der Frequenz ν . Man erhält so die Beziehung:

$$\int n \kappa d\nu = p_h \cdot \frac{Ne^2}{4m\nu}, \quad (23)$$

oder für $\varepsilon = \frac{4\pi n^2}{\lambda}$:

$$\int \varepsilon d\nu = p_h \cdot \frac{N\pi e^2}{m \cdot c}, \quad (24)$$

1) Für Flüssigkeiten und Lösungen ergibt die Berücksichtigung der „Lorentz-Lorenz“-schen Kraft die Gleichung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{Ne^2}{3\pi m_h} \sum_h \frac{p_h}{v_h^2 - v^2}. \quad (22a)$$

wobei das Integral über die (schmal gedachte) h te Absorptionsbande zu erstrecken ist. Aus dieser Formel lassen sich die p_h berechnen, die also die Bedeutung von Intensitätsfaktoren gewinnen. Da sie sämtlich positiv sind, so ergibt sich die Brechung nach (22) als Summe der Beiträge sämtlicher Eigenfrequenzen des Moleküls. Dabei zeigt sich, daß hauptsächlich die im unzugänglichen Ultraviolett liegenden Banden für die Größe der Refraktion maßgebend sind ($p_h \sim 1-10$) während der Einfluß der schwachen, im Sichtbaren und nahen Ultraviolett liegenden Banden sich wegen seiner Geringfügigkeit experimentell nur schwer nachweisen läßt.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt dagegen das Drehungsvermögen, dessen Betrag im wesentlichen durch die nächstgelegene Bande bestimmt ist, während die Drehungsbeiträge der im äußersten Ultraviolett gelegenen aktiven Banden sich praktisch annullieren müssen. Dieser Schluß wird durch die Rechnung bestätigt. Für den Zusammenhang zwischen Drehung und Zirkulardichroismus ergeben sich die den Gleichungen (22) bis (24) entsprechenden Formeln

$$n_l - n_r = \frac{Ne^2}{2\pi m_h} \cdot \sum_h \nu \cdot \frac{b_h}{v_h^2 - v^2} \quad (25)$$

wobei $b_h = \frac{p_{hl} - p_{hr}}{\nu_h}$ und

$$\int (\varepsilon_l - \varepsilon_r) d\nu = (p_{hl} - p_{hr}) \cdot \frac{N\pi e^2}{m \cdot c}. \quad (26)$$

Kuhn bezeichnet den Ausdruck $\frac{p_{hl} - p_{hr}}{p_h} = g_h$ als „Anisotropiefaktor“ der h ten Absorptionsbande und gewinnt dadurch einen anschaulichen Begriff für die bei Born auftretenden Molekülkonstanten ($\mathfrak{A}_h \mathfrak{M}_h$). Die Gleichungen (25) und (26) lauten dann:

$$n_l - n_r = \frac{Ne^2}{2\pi m} \cdot \sum_h \frac{\nu}{\nu_h} \cdot \frac{p_h \cdot g_h}{v_h^2 - v^2} \quad (27)$$

und

$$\int \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_r}{\varepsilon} d\nu = p_h \cdot g_h \cdot \frac{N\pi e^2}{m \cdot c}. \quad (28)$$

Der Anisotropiefaktor ist also der relative Unterschied der Absorption gegenüber rechts- und linkszirkularem Licht. Wie die Rechnung zeigt, besitzen die Anisotropiefaktoren der einzelnen Banden wechselnde Vorzeichen in der Weise, daß

$\sum_h \frac{p_h \cdot g_h}{\nu_h} = \sum_h b_h = 0$ wird, d. h. die Drehungsbeiträge verschiedener Absorptionsbanden werden sich teilweise gegenseitig aufheben, weil einmal das rechts-, einmal das linkszirkulare Licht stär-

ker absorbiert wird¹⁾. Daraus folgt, daß für die Drehung im Sichtbaren hauptsächlich die im nahen Ultraviolett liegenden Banden maßgebend sein werden. Dies geht auch daraus hervor, daß, wie ebenfalls die Rechnung zeigt, der relative

Beitrag $\frac{n_l - n_r}{n_r - 1}$ einer Eigenschwingung bei den schwachen, im nahen Ultraviolett gelegenen Banden am ausgeprägtesten ist und bei den starken Banden sehr nachläßt²⁾.

Kuhn hat seine Überlegungen auch auf ein aus beliebig vielen Resonatoren bestehendes Molekül ausgedehnt und kommt zu den gleichen Ergebnissen. Die Koppelungskräfte bewirken, daß man den einzelnen Eigenschwingungen nach Gleichung (27) und (28) eine Anisotropie zuschreiben muß, so daß sich das Drehungsvermögen aus den Beiträgen einzelner Absorptionsbanden und damit bestimmter Substituenten zusammensetzt.

Wie Kuhn (56, 57a, 57b) an einer Reihe von Beispielen zeigt, besitzen die Banden von Substituenten, die sehr nahe am aktiven Kohlenstoffatom liegen, besonders große Anisotropiefaktoren. So rührt bei den sekundären und tertiären Alkylhalogeniden und wahrscheinlich auch bei den Alkoholen die Drehung im Sichtbaren hauptsächlich von der Anisotropie eines einzigen Substituenten, nämlich den Halogen- bzw. Hydroxylbanden, her. Je weiter sich diese von den Alkylbanden entfernen und nach längeren Wellen vorrücken, umso größer wird die Drehung, wie etwa aus folgenden Zahlen hervorgeht (87):

β -Oxy-octan	$M_D = 13,7^0$
β -Chlor-octan	„ = 30,4
β -Brom-octan	„ = 53,0
β -Jod-octan	„ = 90,4.

1) Schreibt man (27) unter Zusammenfassung der Konstanten in der Form $n_l - n_r = \sum_h \frac{a_h \cdot \nu}{\nu_h^2 - \nu^2}$, so ergibt sich nach (12) für die Drehung

$$\alpha = \sum_h \frac{a'_h \cdot \nu^2}{\nu_h^2 - \nu^2} \quad (27a)$$

Dann muß für sehr kleines ν (im weiten Infrarot) α gegen Null konvergieren. Andererseits wird die Drehung für sehr hohe Frequenzen (äußerstes Ultraviolett) $\alpha = -\sum_h a_h$, d. h. nach dem Vorausgehenden ebenfalls gleich Null. Die optische Drehung muß also an beiden Enden des Spektrums verschwinden.

2) Experimentell wurden diese Verhältnisse durch Messungen am Methylester und Dimethylamid der Azidopropionsäure bestätigt (57b). Aus dem Verlauf der Drehungs- und Absorptionskurve läßt sich der Drehungsbeitrag der bei 2830 Å liegenden Azidobande innerhalb und außerhalb des Absorptionsgebietes berechnen. Er beträgt z. B. im Gelb beim Methylester ca. 45 Proz., beim Dimethylamid ca. 23 Proz. der Gesamtdrehung, obgleich die Azidobande nur etwa den 10-5. Teil der gesamten Absorption der Verbindung liefert.

Diese Anisotropie, die den Banden durch die Koppelungskräfte der umgebenden Alkylgruppen (vizinale Wirkung) aufgeprägt wird, nennt Kuhn „induzierte Anisotropie“. Der oft gemachte Befund, daß der Einfluß eines Substituenten auf die Größe des Drehungsvermögens umso stärker ist, je näher er am asymmetrischen Kohlenstoffatom sitzt, beruht danach offenbar darauf, daß die von den benachbarten Gruppen induzierte Anisotropie rasch abnimmt, wenn die Entfernung vom Asymmetriezentrum wächst. Daher zeigen z. B. Alkylgruppen, die in größerer Entfernung vom aktiven C-Atom Substituenten verschiedener Art besitzen, eine ähnlich große vizinale Wirkung, wie ein größeres Alkyl selbst.

2. Das Drehungsvermögen erklärt sich aus der Dissymmetrie der Bindungskräfte der verschiedenartigen Atome oder Atomgruppen, die asymmetrisch im Raum verteilt sind.

Die bisher aufgeführten Theorien haben das Gemeinsame, daß sie die optische Aktivität als Folge der Zusammenwirkung und der gegenseitigen Beeinflussung verschiedener, im Molekül unter der Wirkung der einfallenden Welle stattfindender Einzelvorgänge kennzeichnen. Im Gegensatz dazu gehen die von J. J. Thomson (109) und R. de Malleman (81) entwickelten Theorien von der Asymmetrie des Moleküls als Ganzem aus, ohne über den Mechanismus der einzelnen, im Molekül stattfindenden erzwungenen Schwingungen und ihren Zusammenhang bestimmte Voraussagen zu machen. Man kann sie daher mehr als phänomenologischer Art bezeichnen.

Thomson geht von sehr spezialisierten Vorstellungen aus. Das System, das die Drehung hervorbringt, ist ein doppeltes: Erstens das Atomtetraeder, das von den Atomen bzw. Atomgruppen um das zentrale Kohlenstoffatom herum gebildet wird, zweitens das Tetraeder der Bindungselektronen dieser Atome an das Zentralatom. Beide Tetraeder werden als in sich starr vorausgesetzt, so daß die angreifende Kraft der erregenden Lichtwelle stets das ganze System verschiebt. Der von der Verschiebung des Atomtetraeders gelieferte Beitrag zur Drehung ist allerdings sehr gering und im allgemeinen zu vernachlässigen; er entspricht einem ultraroten Term der Drudeschen Gleichung. Die verschiedenen Frequenzen der Bindungselektronen des Tetraeders veranlassen unter der Einwirkung des primären Feldes die Emission sekundärer Wellen, die im allgemeinen linear polarisiert sind, die sich aber in ihre zirkularen Komponenten aufspalten, wenn das Elektronensystem asymmetrisch ist. Für das Auftreten optischer Aktivität in isotropen

Medien ist die Asymmetriebedingung eine doppelte¹⁾:

a) Die dynamische Asymmetrie, die auf der Verschiedenheit der die Elektronen in ihrer Gleichgewichtslage festhaltenden Kräfte beruht, also auf der postulierten Starrheit des ganzen Systems. Diese Verschiedenheit hat die gleiche Wirkung, als wenn die Elektronen verschiedene Maße besäßen. Die dynamische Asymmetrie des Moleküls wird also nicht wie in der früheren Anschauung von Gbye (44) durch die Differenz der Atomgewichte der einzelnen Substituenten, sondern durch die Differenz in den Frequenzen ihrer Bindungselektronen gemessen.

b) Die geometrische Asymmetrie, die von den Distanzen der Bindungselektronen vom zentralen Kohlenstoffatom abhängen. Die Elektronen können also nicht an den Ecken eines regulären Tetraeders sitzen.

Eine Vorausberechnung des Drehungsvermögens aus der aufgestellten Formel ist daher nicht möglich, bevor nichts Genaueres über die Konfiguration der Moleküle und ihrer Bindungselektronen bekannt ist.

Die Theorie von Malleman zeigt sich dadurch aus, daß sie ein Minimum an Anfangshypothesen für das Zustandekommen der optischen Aktivität voraussetzt; sie geht allein aus von dem Begriff des asymmetrischen Kraftfeldes des Moleküls, ohne über seine Form, über die Natur und Verteilung der Bindungskräfte und über die gegenseitige Beeinflussung der Elektronenschwingungen Voraussetzungen zu machen. Die Elektronen brauchen nicht gekoppelt zu sein, sondern werden als einfach gebunden an unbeweglich gedachte Kerne angesehen; die Existenz mehrerer verschiedener Kerne allein im gleichen Molekül verursacht eine Dissymmetrie der Bindungskräfte, die genügt, um die optische Aktivität zu erklären. Da die Theorie bisher wenig bekannt geworden zu sein scheint, sei der Gedankengang kurz angedeutet:

Die Bewegungsgleichungen der quasielastisch gebundenen Elektronen werden aufgestellt in bezug auf ein mit dem Molekül, das im übrigen eine beliebige Lage hat, fest verbundenes Koordinatensystem, dessen Nullpunkt mit dem Schwerpunkt des Moleküls zusammenfällt und daher für alle Moleküle das gleiche ist. Das Molekül ist im Verhältnis zur einfallenden Wellenlänge so klein gedacht, daß innerhalb desselben nur die Veränderungen erster Ordnung für die Phasenverschiebung der Lichtwelle in Betracht kommen. Führt man das Feld in die Bewegungsgleichungen ein, so erhält man die Verrückungen jedes einzelnen Elektrons. Die Summe der Projektionen dieser

Verrückungen aller Elektronen des Moleküls auf die Achsen eines festen Koordinatensystems, multipliziert mit der Ladung e des Elektrons ergibt die dielektrische Polarisation des einzelnen Moleküls, und durch Integration über alle möglichen Orientierungen der Moleküle erhält man die mittlere totale Polarisation des Mediums in bezug auf dieses feste Achsensystem. Letzteres ist so gewählt, daß die X -Achse zur Wellennormale des in der Y - Z -Ebene schwingenden Lichtvektors der einfallenden Welle wird.

Der erhaltene Ausdruck gibt aber nicht die gesamte Polarisation a wieder. Diese setzt sich vielmehr aus zwei Termen zusammen: Der erste, bisher allein berücksichtigte, rührt von den Molekülen des Elementarvolumens her und führt die Asymmetrie des Moleküls ein. Der zweite trägt dem sog. „inneren“ Felde Rechnung, das durch die umgebenden Moleküle hervorgerufen ist und das nach der Theorie von Lorentz $\frac{4\pi}{3} a$ beträgt.

Durch Einsetzen des gefundenen Wertes in die Maxwell'schen Gleichungen erhält man das Resultat, daß das ursprünglich lineare Licht sich in Form zweier entgegengesetzt zirkularer Wellen durch das Medium ausbreitet, deren Geschwindigkeiten verschieden sind und sich aus den Gleichungen berechnen lassen. Ebenso ergibt sich durch Nullsetzen der Terme, die den Bindungskräften der Elektronen entsprechen und daher ein Maß für die Asymmetrie des Moleküls bilden, ein Ausdruck für die Molekularrefraktion des inaktiven Mediums und für den Brechungsindex die Beziehung

$$n = \sqrt{n_l \cdot n_r}. \quad (29)$$

n ist also im Gegensatz zu dem Resultat der Drudeschen Theorie das geometrische Mittel der beiden Indizes n_r und n_l .

Da die Drehung gleich ist der halben Phasendifferenz der beiden zirkularen Wellen, so erhält man schließlich auch einen Ausdruck für das spezifische bzw. molekulare Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_M = \frac{4\pi^3 e^2 N}{27 \lambda^2} (n^2 + 2)^2 \cdot \sum (xP + yQ + zR). \quad (30)$$

Dabei sind P, Q, R die Komponenten eines Vektors, der die Differenzen der Bindungskräfte der Elektronen enthält und deshalb ein Maß ist für die Dissymmetrie eines Elektrons, das in der Entfernung xyz vom Nullpunkt des ins Molekül verlegten Achsensystems sitzt. Die Klammer unter dem Summenzeichen ist also das skalare Produkt zweier Vektoren und die Formel sagt aus, daß der Beitrag jedes Elektrons zum Drehungsvermögen proportional ist der Projektion seiner Dissymmetrie auf den zugehörigen Radiusvektor des elektrischen Asymmetriezentrums. Die Gesamt-

1) Zur Erklärung der Aktivität von Kristallen genügt eine dieser Bedingungen.

drehung ist die Summe dieser Projektionen, sie hängt also von der Gesamtzahl der Elektronen, d. h. auch von der Anzahl und der Atomnummer der einzelnen Substituenten ab. Das Drehungsvermögen sollte daher zunehmen mit der Masse der Atome, die das Molekül bilden, was im allgemeinen von der Erfahrung bestätigt wird. Diese Folgerungen der Theorie ergeben einen gewissen Zusammenhang mit den schon erwähnten Vorstellungen von Guye und Thomson, wobei hier die Ladung der Atome an die Stelle ihrer Masse tritt. Aus der Formel (30) ergibt sich weiter, wie Mallemann im einzelnen nachweist, daß das Drehungsvermögen sowohl mit der Existenz einer oder mehrerer Symmetrieebenen im Molekül als auch mit einer Molekularstruktur, deren Bindungskräfte symmetrisch sind, unverträglich ist.

Der erhaltene Ausdruck für α hängt ebenfalls explizit vom Brechungsindex n des Mediums ab. Dieser Term rührt her aus der Berücksichtigung des Feldes der inneren Polarisation mit dem Wert $\frac{4\pi}{3}a$ nach Lorentz. Dieser Wert ist indessen nur exakt für gleichmäßig verteilte Moleküle von kubischer Symmetrie und daher für optisch aktive Substanzen sicherlich falsch. Mallemann führt daher für die Berechnung des Feldes den allgemeinen Wert $4\pi\sigma a$ ein, in dem σ den Polarisationskoeffizienten bezeichnet, der mit einer Deformation bzw. anisotropen Verteilung der Moleküle variieren kann. Dadurch gelangt man zu der modifizierten Formel:

$$[\alpha]_M = \frac{4\pi^3 N e^2}{3 \lambda^2} \sigma^2 \left(n^2 + \frac{1-\sigma}{\sigma} \right)^2 \cdot \sum (xP + yQ + zR). \quad (30a)$$

Die Drehung erscheint als das Produkt zweier Faktoren, von denen der eine vom Brechungsindex, der andere von den Koordinaten x, y, z der Elektronen und ihren quasielastischen Bindungskräften P, Q, R abhängt. Wird das Molekül unter der Einwirkung physikalischer Kräfte (Druck, Temperatur) nicht merkbar deformiert, so kann man den zweiten Faktor als konstant betrachten und es ergibt sich, wie bei Oseen und Born eine „Rotationsinvariante“

$$\frac{[\alpha]}{\sigma^2 \left(n^2 + \frac{1-\sigma}{\sigma} \right)^2} = C, \quad (31)$$

die der Molekularrefraktion entspricht und für $\sigma = \frac{1}{3}$ in (21) übergeht.

Mallemann hat seine Theorie, die zunächst nur für reine flüssige und gasförmige Substanzen gilt, auch auf Mischungen und Lösungen aktiver Körper anzuwenden gesucht. Für solche gilt im allgemeinen die Regel von Biot: $[\alpha] = [\alpha_1] \cdot x_1 + [\alpha_2] \cdot x_2 + \dots$, wo die x die Mengenverhält-

nisse der einzelnen Komponenten der Mischung angeben. Sie versagt jedoch, wenn die Polarisierbarkeit und das Dipolmoment des Lösungsmittels oder der aktiven Stoffe spezifische Einflüsse auf das Drehungsvermögen ausüben. In solchen Fällen müßte die Regel dagegen gelten, wenn man anstatt der $[\alpha]$ die Rotationsinvarianten der Formel (31) einführt. Dann wird:

$$C = xC_1 + (1-x)C_2 \quad (32)$$

für ein Gemisch aus zwei Komponenten, und

$$[\alpha]_L = [\alpha]_S \cdot \frac{\sigma_L^2 \left(n_L^2 + \frac{1-\sigma_L}{\sigma_L} \right)^2}{\sigma_S^2 \left(n_S^2 + \frac{1-\sigma_S}{\sigma_S} \right)^2} \quad (33)$$

für eine Lösung, wobei sich die Indizes L und S auf die Lösung bzw. die aktive Substanz beziehen. Da die σ nicht wesentlich verschieden sein werden, so sollte das Drehungsvermögen eines Gemisches bzw. einer Lösung eine Funktion der Brechungsindizes der Komponenten sein. Doch gelten auch diese Überlegungen nur, wenn die Moleküle völlig unabhängig voneinander sind, und müssen naturgemäß versagen, wenn ihre gegenseitige Beeinflussung eine Deformation der Koordinaten und Bindungskräfte der Elektronen hervorruft. (Vgl. dazu K. L. Wolf (127).)

Aus der Formel (30a) erhält man schließlich auch einen Ausdruck für die R.D., indem man die P, Q, R , die frequenzabhängig sind, in eine Summe rationaler Brüche der Form $\frac{Q_k}{\omega_k^2 - \omega^2}$ entwickelt, wodurch sich die klassische Form der R.-D.-Gleichungen ergibt.

3. Folgerungen aus der Quantenmechanik.

Eine allgemeine Formel für das Drehungsvermögen flüssiger und gasförmiger Systeme auf Grund der Quantenmechanik haben in neuerer Zeit L. Rosenfeld (91), M. Born und P. Jordan (22a) aufgestellt. Wie schon F. Hund (51) bei der quantenmechanischen Behandlung der Schwingungen einer n -atomigen Molekel gezeigt hat, geben für $n=4$ die relativen Abstände der Kerne keine eindeutige Bestimmung ihrer Lage mehr. Es gibt vielmehr zu jedem System gegebener Abstände zwei spiegelbildliche Gleichgewichtskonfigurationen der Kerne, die man als Rechts- bzw. Linkskonfiguration bezeichnen kann. In beiden Anordnungen hat die potentielle Energie des Systems zwei gleich tiefe Minima. Die aus der Schrödingerschen Differentialgleichung zu bestimmende Gesamtenergie hat zwei Eigenwerte, deren zugehörige Eigenfunktion in solche zerfallen, die bei der genannten Konfigurationsänderung un-

verändert bleiben (symmetrische), und solche, die dabei ihr Vorzeichen umkehren (antisymmetrische). Beide Funktionen haben im Potentialminimum ihren Höchstwert und nehmen bei Entfernung aus diesem Minimum rasch ab. Je höher die Potentialschwelle zwischen den beiden Minima ist, umso näher liegen die Eigenwerte und die Eigenfrequenzen ν_1 und ν_2 der beiden Funktionen beieinander. Die Summe zweier solcher Eigenfunktionen ergibt eine Schwebung mit der Frequenz $\frac{\nu_1 - \nu_2}{2}$, die einem ständigen periodischen

Übergang von der einen Konfiguration in die andere entspricht. Danach ist also ein aktiver Zustand, bei dem alle Moleküle sich in derselben Konfiguration befinden, überhaupt kein stationärer Quantenzustand, und die Schwebungsperiode T gibt die mittlere Lebensdauer dieses Zustands an. Hund hat die Länge dieser Schwebungsperioden für verschiedene Größen des Quotienten V/Q aus Höhe der Potentialschwelle und Schwingungsquant abgeschätzt und — in Übereinstimmung mit der Erfahrung — gefunden, daß sie in sehr weiten Grenzen variieren kann.

(Für $V/Q = 10$ ist $T = 8 \cdot 10^{-10}$ sec,

„ „ = 70 „ $T = 10^9$ Jahre.)

II. Empirische Ordnungsversuche.

1. Unterscheidung von „normaler“ und „anomal“ R.D. nach Tschugaeff.

Biot (16) stellte zuerst für die Abhängigkeit der Drehung des Quarzes von der Wellenlänge die bekannte empirische Formel auf: $[\alpha] = \frac{k}{\lambda^2}$, die sich weiterhin auch für eine ganze Anzahl organischer aktiver Verbindungen bewährte. Sie versagte dagegen, als die Linksdrehung von Terpentol durch rechtsdrehendes Limonen zu kompensieren versuchte (17). Biot gelangte dadurch zu der Unterscheidung zwischen „normaler“ und „anomal“ R. D., Begriffe, die sich trotz mehrfacher Umbildung bis heute erhalten haben. Die Schwierigkeit für eine befriedigende Definition dieser Begriffe lag einmal darin, daß für die mathematische Formulierung eines „normalen“ Kurvenverlaufs theoretische Anhaltspunkte fehlten, zweitens darin, daß die sog. Anomalien oft ganz verschiedener Art waren und in verschiedenen, teilweise unzugänglichen Spektralgebieten auftraten (124, 125). Stefan (107) stellte eine weitere empirische Formel für die R.D. auf durch Hinzunahme einer zweiten Konstanten zu der Biotschen Formel: $[\alpha] = A + \frac{B}{\lambda^2}$; auch ihr kommt nur eine beschränkte Anwendbarkeit zu.

Mehr leistet in manchen Fällen eine Formel von

$$\text{Boltzmann (19): } [\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}.$$

Erst aus der Drudeschen Theorie ergaben sich die Grundlagen für die nach bestimmten Gesichtspunkten vorgehende experimentelle Erforschung des Gebietes und für eine sinngemäße Einteilung der verschiedenen Arten anomaler R.D. Danach erfordert die völlige theoretische Aufklärung einer R.-D.-Kurve folgende experimentell voneinander unabhängige Kenntnisse:

- a) Verlauf der R.D.-Kurve (Messung von α);
- b) Verlauf der Absorptionskurve für gewöhnliches Licht (Messung von κ);
- c) Verlauf des Zirkulardichroismus (Messung der Elliptizität φ).

Während das Material zu c) — und damit eine wirklich vollständige Diskussion der Kurve — auch heute noch auf ganz wenige Substanzen¹⁾ beschränkt ist, ist es vor allem Tschugaeff zu danken, daß die Bedeutung der gleichzeitigen Verwendung von a) und b) für die Erklärung des Kurvenverlaufs der R.D. immer mehr erkannt wurde, zumal bereits ein ziemlich großes Material über optische Absorption vorliegt²⁾. Über die Verwertung von Fällen, in denen auch Kenntnisse zu b) fehlen bzw. nicht zur Diskussion herangezogen werden, wird im nächsten Abschnitt berichtet.

Auf Grund des Zusammenhangs zwischen R.D. und Absorption unterscheidet Tschugaeff (111) folgende zwei Gruppen anomaler R.D.:

- A. Anomale R.D. innerhalb von Absorptionsbanden des aktiven Körpers (Cotton-effekt).
- B. Anomale R.D. außerhalb der Absorptionsgebiete, hervorgerufen durch Überlagerung mehrerer Partialdrehungen, wobei weiter unterschieden wird zwischen
 - a) Extramolekularer Superposition mehrerer Molekülararten von verschiedenem Drehungsvermögen;
 - b) Intramolekularer Superposition mehrerer Aktivitätszentren im gleichen Molekül, die entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen.

Wie Tschugaeff selbst bemerkt hat, ist auch diese Einteilung mehr formaler Natur. Intra- und extramolekulare Anomalie können nur deshalb auftreten, weil es Körper bzw. Partialdrehungen

1) Vgl. Cotton (30), Bruhat (24). Eine Zusammenstellung der Methoden zum Nachweis geringer Elliptizitäten siehe bei Szivessy (7). Vgl. auch Szivessy (108).

2) Siehe z. B. Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., Bd. I, S. 893—902 (1923); Erg.-Bd. S. 432—462 (1927) oder I. C. T. Bd. V, S. 326—379 (1929).

verschiedener Dispersion gibt, die ihrerseits wieder mit den selektiven Absorptionsgebieten zusammenhängen, so daß in dem von Cotton entdeckten Typus der anomalen R.D. der eigentliche Grundtypus vorliegt, auf den sich alle übrigen zurückführen lassen. In diesem Sinne ist sogar eine grundsätzliche Unterscheidung zwischen „normaler“ und „anomal“ R.D. unberechtigt, da jede Dispersionskurve anomal werden muß, wenn die Messung nur weit genug bis in die Gebiete selektiver Absorption fortgeführt wird (86).

Tschugaeff (110, 115, 116) hat eingehende Untersuchungen über den Cottoneseffekt an Xanthogenderivaten optisch aktiver Alkohole (z. B. Menthol) unternommen. Ein sehr reichhaltiges Material zur Beobachtung des Cottoneseffekts stellen die zuerst von Werner erhaltenen anorganischen Komplexsalze dar, wie sie z. B. von A. Werner (122), F. M. Jaeger (53), A. Smirnov (104), J. Lifschitz (61, 62) u. a. untersucht wurden. Ein Beispiel für intramolekulare Dispersionsanomalie fand Tschugaeff (111) im Ester der *d*-Kampfersulfonsäure mit *l*-Menthol, Beispiele für extramolekulare Dispersionsanomalie finden sich z. B. bei Großmann und Wreschner (1). Vgl. ferner H. Ley, Polarisation und chemische Konstitution (3).

2. Unterscheidung von „einfacher“ und „komplexer“ R.D. nach Lowry.

A. Definition und Unterscheidungskriterien.

Die Einteilung Lowrys (74, 75, 76) geht allein auf Drehungsmessungen zurück, und zwar bezieht sie sich auf eine mathematische Diskussion der vereinfachten Drudeschen Formel (17). Diese wurde zuerst von Lowry an organischen Verbindungen außerhalb ihrer Absorptionsgebiete geprüft und es wurde gefunden, daß in allen Fällen höchstens 2 Terme der Gleichung genügen, um die experimentell gefundenen Kurven innerhalb des bisher zugänglichen Spektralgebietes mit großer Genauigkeit wiederzugeben. Dabei liegen die allein aus Drehungsmessungen abgeleiteten „Eigenfrequenzen“ der Elektronenschwingungen meistens im ultravioletten Gebiet. Infrarote Banden, für welche $\lambda_0^2 > 0,6$ ist, tragen nach Lowry nur im Fall des Quarzes merklich zur Gesamtdrehung bei.

In vielen Fällen genügt zur Darstellung der R.D. schon die eingliedrige Formel $[\alpha] = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$, deren graphische Darstellung eine gleichseitige Hyperbel ergibt. Solche Fälle bezeichnet Lowry als „einfache R.D.“. Versagt die eingliedrige Formel, so daß die Hinzunahme eines zweiten Terms notwendig wird, so liegt „komplexe

R.D.“ vor, die sich also durch die Überlagerung zweier Hyperbeln ergibt: $[\alpha] = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$.

Die Form der resultierenden Kurve hängt von der absoluten Größe der „Dispersionskonstanten“ λ_1 und λ_2 sowie von Größe und Vorzeichen der „Rotationskonstanten“ k_1 und k_2 ab. Haben die letzteren entgegengesetzte Vorzeichen und ist ferner $|k_1| > |k_2|$ und $\lambda_1^2 < \lambda_2^2$, so treten in der Kurve alle die Merkmale auf, die man als charakteristisch für „anomale“ R.D. ansieht. Wie Lowry (77) gezeigt hat, müssen Vorzeichenwechsel, Wendepunkt und Maximum immer zusammen auftreten, so daß eines dieser Merkmale genügt, die Anomalität der R.D. nachzuweisen. Eine Übersicht über den verschiedenartigen Kurvenverlauf gibt die Fig. 4, die eine Reihe von

Kurven entsprechend der Formel $[\alpha] = \frac{k}{\lambda^2 - 0,03} - \frac{1 - k}{\lambda^2 - 0,06}$ zur Darstellung bringt, wobei zur Vereinfachung die Summe der Rotationskonstanten = 1 gesetzt ist. Nur die Kurven 1), 2) und 10)

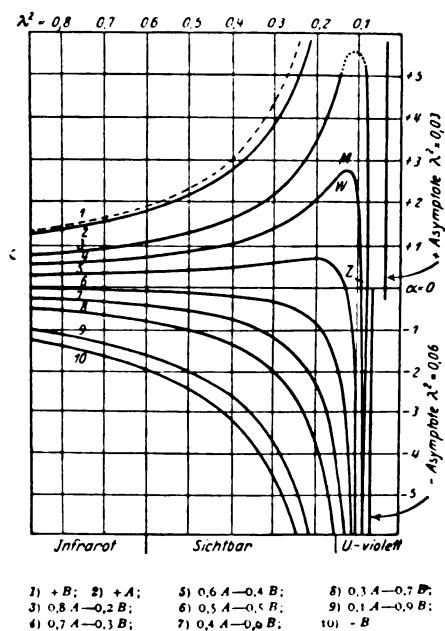


Fig. 4. Einfache und komplexe R.D.

zeigen einfache Dispersion, alle übrigen sind komplex, verlaufen aber je nach der Größe von k normal oder anomal. Experimentell ließen sich diese Verhältnisse für die Diazetylweinsäure und ihr Anhydrid verifizieren (15). Die R.D. beider Verbindungen, in trockenem Azeton gelöst, ist einfach. Da die Säure links, das Anhydrid dagegen rechts dreht, und da die k verschiedene Werte haben, so sind bei der langsamen Wasser-

aufnahme des Anhydrids in wasserhaltigem Azeton alle Vorbedingungen gegeben, die zur Entstehung sämtlicher Typen komplexer R.D. führen müssen, wie es auch tatsächlich gefunden wurde.

In sehr vielen Fällen ist es schwierig, zwischen einfacher und komplexer R.D. zu unterscheiden; wenn z. B. die Rotationskonstanten k gleiches Vorzeichen besitzen und zu dem größeren k auch das größere λ_0^2 gehört, so unterscheidet sich die Kurve der komplexen R.D. nicht wesentlich von der der einfachen R.D. Lowry gibt als einfachstes Kriterium für diese Unterscheidung zunächst folgendes graphische Verfahren an: Trägt man $\frac{1}{[\alpha]}$ in Abhängigkeit von λ^2 auf, so ergibt sich bei einfacher R.D. eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Wellenlängenchse den Wert für λ_0^2 darstellt. Liegt dagegen komplexe R.D. vor, so ergibt $f\left(\frac{1}{[\alpha]}, \lambda^2\right)$ grundsätzlich eine gekrümmte Linie. Wie jedoch H. Hunter (52) gezeigt hat, führt dieses Verfahren nicht zu einer sicheren Entscheidung. Im Falle komplexer R.D. ist zwar die Funktion $\left(\frac{1}{[\alpha]}, \lambda^2\right)$ eine Hyperbel; diese weicht jedoch erst bei Annäherung an die erste Absorptionsbande merklich von einer Geraden ab (s. Fig. 5). Die Abweichung ist ferner

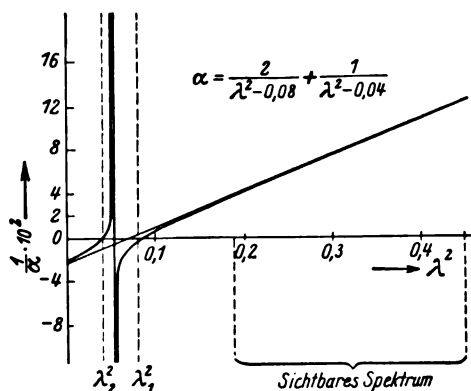


Fig. 5. Graphische Darstellung komplexer R.D.

um so geringer, je weniger sich die komplexe R.D.-Kurve von einer einfachen unterscheidet, so daß die Unterscheidung zwischen den beiden Typen nach dieser graphischen Methode in einiger Entfernung von der Absorptionsbande praktisch unmöglich wird. Auf Grund dieser Überlegungen kommt Hunter zu dem Schluß, daß in Wahrheit vielleicht sämtliche Körper komplexe R.D. zeigen, d. h. daß viele die einfache R.D. nur vortäuschen, zumal es — da Absorptionsmessungen fehlen — unentschieden bleibt, ob nur eine einzige Ab-

sorptionsbande zur Drehung beiträgt. Die Unterscheidung zwischen „einfacher“ und „komplexer“ R.D. ist daher im ganzen unbefriedigend und kann nur durch geeignete Absorptions- bzw. Dichroismusmessungen zu einer theoretisch vollständigeren Deutung ergänzt werden.

Lowry hat späterhin (78) ein weiteres Kriterium angegeben, mit Hilfe dessen sich eine gegebene R.D.-Kurve definieren lassen soll. Die Methode besteht in einer sehr genauen rechnerischen Prüfung, wie gut eine Dispersionsformel der bekannten Form, deren Konstanten aus α -Messungen nach der Ausgleichsrechnung erhalten wurden (77 a), die gemessenen Werte wiedergibt. Zeigen sich systematische Abweichungen nach einer bestimmten Richtung, so ist die Formel zu verwerfen, nur im Falle zufälliger Abweichungen kann sie Gültigkeit beanspruchen. Auch diese Methode ist durchaus nicht immer eindeutig. Lowry selbst hat gezeigt (77), daß die

Kurven der einfachen Gleichung $\alpha = \frac{1}{\lambda^2 - 0,045}$ und die der komplexen Gleichung $2\alpha = \frac{1}{\lambda^2 - 0,06} + \frac{1}{\lambda^2 - 0,03}$ über ein weites Wellenlängengebiet

praktisch zusammen verlaufen. In solchen Fällen ist offenbar eine Unterscheidung nur dadurch möglich, daß man Absorptionsbeobachtungen heranzieht, indem man untersucht, ob die Kurve zu der Mittellinie einer wahren Absorptionsbande asymptotisch verläuft (echte Hyperbel) oder zu einer Linie zwischen zwei realen Asymptoten (falsche Hyperbel). Schwierigkeiten treten auch auf, wenn die selektive Absorptionsbande durch eine sehr breite allgemeine Absorption überlagert wird, deren Maximum im Schumanngebiet liegt, wie es beim Kampferchinon (78) der Fall zu sein scheint.

Schließlich hat Bürki (28) ein Kriterium für normale R.D. angegeben, das sich ebenfalls aus der eingliedrigen Drudeschen Formel ableitet. Diese läßt sich (für $\lambda \gg \lambda_0$) in der Form schreiben:

ben: $[\alpha] = \frac{C}{\lambda^2} e^{\frac{\beta}{\lambda^2}}$, wo $\beta = \gamma^2 \cdot \lambda_0^2$ und $\gamma^2 > 1$,

aber nur wenig von 1 verschieden ist. Die Exponentialfunktion soll vor allem die früh bemerkte Tatsache zum Ausdruck bringen, daß Körper mit großem Drehungsvermögen im allgemeinen auch große R.D. aufweisen (118, 89). Aus der Gleichung ergibt sich, daß $\log(\lambda^2 \cdot [\alpha])$ eine lineare Funktion von ν^2 sein muß, wo $\nu = \frac{1}{\lambda}$ die Wellenzahl/cm bezeichnet. Diese Beziehung ist für normal dispergierende Körper genügend angenähert erfüllt, wie Bürki an verschiedenen Beispielen gezeigt hat. Eine Abweichung der

Funktion von der Geraden zeigt daher Anomalität der R.D. an. In manchen Fällen scheint dieses Kriterium andere Ergebnisse als das von Lowry und Dickson (75) angegebene zu liefern, wie Bürki (29) an einigen Beispielen hervorhebt.

B. Experimentelles Material.

Lowry und seine Mitarbeiter haben die R.D. einer sehr großen Anzahl organischer Verbindungen gemessen und ihre Dispersionsgleichungen aufgestellt (vgl. z. B. 75). Sie benutzen dabei ausschließlich die vereinfachte Drudesche Gleichung (17) und führen folgerichtig die Messungen nur bis in die Nähe der ersten Absorptionsbande durch, solange man diese Gleichung als richtig ansehen darf. Die Aufstellung exakter Gleichungen für die R.D. ist nach Lowry deshalb wünschenswert, damit man in dem ist, die Drehung auf lange Wellen ($\lambda > 10\,000 \text{ \AA}$) zu extrapolieren, um sich vom Einfluß der Dispersion freizumachen und für verschiedene Körper vergleichbare Werte zu erhalten. In diesem Falle wird $\lambda^2 - \lambda_h^2 = 1$ und $[\alpha]$ bekommt einen konstanten Wert, den Lowry als „absolutes“ Drehungsvermögen bezeichnet. Damit die Formel die experimentelle Kurve möglichst gut wiedergibt, werden die Wellenlängen der Eigenschwingungen direkt aus den Messungen selbst errechnet, ohne daß andere physikalisch damit zusammenhängende Größen, wie Absorption oder Refraktion der betreffenden Substanz zur Bestimmung der Konstanten hinzugezogen würden. So finden Lowry und Coode-Adams (71) für Quarz folgende Gleichung, die die Messungen im Bereich von 2263 bis 25 000 $\text{\AA}$ sehr genau wiedergibt:

$$\alpha = \frac{9,5639}{\lambda^2 - 0,0127493} - \frac{2,3113}{\lambda^2 - 0,000974} - 0,1905.$$

Der letzte Term ist der (praktisch konstante) Beitrag der infraroten Eigenschwingungen. Eine früher (68) aufgestellte Gleichung

$$\alpha = \frac{11,6064}{\lambda^2 - 0,010627} + \frac{13,42}{\lambda^2 - 78,22} - \frac{4,3685}{\lambda^2},$$

deren Dispersionskonstanten aus der Refraktion bzw. den „Reststrahlen“ des Quarzes berechnet waren, konnte nach Lowry die Messungen im Ultraviolett nicht wiedergeben. Dies soll damit zusammenhängen, daß die selektiven Absorptionsbanden meistens durch eine allgemeine Absorption überlagert werden und ihre wirkliche Lage daher schwer zu bestimmen ist (vgl. auch 73)¹⁾.

1) Wie W. Kuhn (57 b) gezeigt hat, muß die Berechnung der Lage von Absorptionsmaxima aus der vereinfachten Drudeschen Formel zu Werten führen, die gegenüber der wirklichen Lage der Banden nach Rot verschoben sind, was schon früher von Lowry und Cutter (72) festgestellt wurde.

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Dispersionskonstanten verleiht jedoch diesen den Charakter reiner Rechengrößen. Der Eindruck wird noch verstärkt durch die Angabe Lowrys, daß die Konstanten erheblich variieren können, ohne daß die Form der Kurve dadurch beeinflusst wird, vorausgesetzt, daß sich alle Konstanten gleichzeitig ändern. So läßt sich die R.D.-Kurve von Äthyltartrat, gelöst in Formamid, durch folgende drei Gleichungen darstellen:

$$a) [\alpha] = \frac{24,12}{\lambda^2 - 0,035} - \frac{13,975}{\lambda^2 - 0,065};$$

$$b) [\alpha] = \frac{19,62}{\lambda^2 - 0,030} - \frac{9,46}{\lambda^2 - 0,070};$$

$$c) [\alpha] = \frac{16,01}{\lambda^2 - 0,025} - \frac{5,87}{\lambda^2 - 0,080}.$$

Die Übereinstimmung mit den Messungen ist in allen Fällen gut (vgl. Tab. III), obgleich die höherfrequente Eigenschwingung in den drei Formeln zwischen 1580 und 1870 $\text{\AA}$, die niederfrequente zwischen 2550 und 2828 $\text{\AA}$ variiert.

Tabelle III.

Äthyltartrat in Formamid. Konzentration 25 g/100 ccm. Temp. 20° C.

Wellenlänge in $\text{\AA}$	gemessen	berechnet nach a)	nach b)	nach c)
Li 6708	21,81 ⁰	21,82 ⁰	21,82 ⁰	21,81 ⁰
Cd 6438	23,67	23,57	23,57	23,55
Na 5893	27,73	27,72	27,72	27,76
Hg 5780	28,72	28,71	28,70	28,70
Hg 5461	31,70	31,71	31,70	31,70
Cd 5086	35,64	35,67	35,64	35,66
Cd 4800	38,82	38,95	38,94	38,92
Fe 4679	40,0	40,4	40,3	40,3
Fe 4406	43,3	43,3	43,3	43,2
Hg 4359	43,7	43,8	43,8	43,7
Fe 4199	44,7	45,1	45,1	44,8
Fe 4144	45,4	45,4	45,5	45,1
Fe 3960	46,0	45,8	45,7	45,1

Die Kurve des reinen Esters wird durch folgende Gleichungen sehr genau dargestellt:

$$[\alpha] = \frac{25,22}{\lambda^2 - 0,030} - \frac{21,05}{\lambda^2 - 0,055} \text{ bei } 20^\circ \text{ C.}$$

$$[\alpha] = \frac{22,941}{\lambda^2 - 0,030} - \frac{17,670}{\lambda^2 - 0,057} \text{ bei } 64,3^\circ \text{ C.}$$

$$[\alpha] = \frac{24,091}{\lambda^2 - 0,030} - \frac{18,284}{\lambda^2 - 0,055} \text{ bei } 98,7^\circ \text{ C.}$$

Die Veränderung der Rotationskonstanten und der niederfrequenten Eigenschwingung mit der Temperatur erscheint hier ebenfalls willkürlich.

Auch Bruhat und Legris (25) weisen darauf hin, daß die Bestimmung der Eigenfrequenzen aus den R.D.-Messungen selbst oft zu fehler-

haften Schlüssen führen kann. So haben Lowry und Austin (70) aus Messungen an Weinsäure im sichtbaren Spektralgebiet die niederfrequente Eigenschwingung zu 2720 Å berechnet, die nach den Drehungsmessungen im Ultraviolett von Descamps (34) und den Absorptionsmessungen von Bruhat und Legris wesentlich weiter im Ultraviolett bei 2330 Å liegt.

$$\lambda_0^2 = \frac{\lambda_{Hg}^2 [\alpha]_{Hg} + \lambda_F^2 [\alpha]_F - (\lambda_C^2 [\alpha]_C + \lambda_D^2 [\alpha]_D)}{[\alpha]_{Hg} + [\alpha]_F - ([\alpha]_C + [\alpha]_D)}$$

und

$$k_0 = \frac{1}{4} [\lambda_C^2 [\alpha]_C + \lambda_D^2 [\alpha]_D + \lambda_{Hg}^2 [\alpha]_{Hg} + \lambda_F^2 [\alpha]_F - \lambda_0^2 ([\alpha]_C + [\alpha]_D + [\alpha]_{Hg} + [\alpha]_F)].$$

Berechnet man das λ_0^2 nur aus den beiden Endgliedern $[\alpha]_F$ und $[\alpha]_C$ (101), so ergibt sich die Formel $\lambda_0^2 = \frac{q \lambda_F^2 - \lambda_C^2}{q - 1}$ mit $q = \frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ (Endgliederformel). Die aus den beiden Formeln berechneten Werte müssen zusammenfallen, wenn die R.D. normal ist, wenn also $f\left(\frac{1}{[\alpha]}, \lambda^2\right)$ eine Gerade bildet; im Falle anomaler R.D. müssen sie jedoch merklich voneinander abweichen. Rupe spricht von Anomalität, wenn die Abweichungen in den Werten von λ_0^2 größer als $1 \cdot 10^{-3}$ sind, und bezeichnet daher Körper mit Abweichungen von 0 bis $1 \cdot 10^{-3}$ als normal.

Die Konstanten k_0 und λ_0^2 sind für eine große Anzahl aktiver Körper berechnet worden. Dabei zeigen sich für den Zusammenhang von Drehungsvermögen und Konstitution eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, wie etwa aus folgender Tabelle hervorgeht:

Tabelle IV.

Aktive Substanz	λ_0^2	k_m
Methyl-methylenkampfer . .	0,0827	84,4
Äthyl-methylenkampfer . .	0,0902	78,0
Propyl-methylenkampfer . .	0,0933	78,2
Isobutyl-methylenkampfer . .	0,0902	82,1
Cyclohexyl-methylenkampfer . .	0,0777	85,0
Benzyl-methylenkampfer . .	0,0897	76,0
Phenyläthyl-methylenkampfer . .	0,0890	81,7
Phenylpropyl-methylenkampfer . .	0,0872	79,4
Phenyl-methylenkampfer . .	0,0890	264,7
Diphenyl-methylenkampfer . .	0,0139	253,1
Naphtyl-methylenkampfer . .	0,1000	253,2

Die k_m , d. h. die auf die Molrotation bezogenen k -Werte bleiben annähernd konstant, wenn der eingeführte Substituent gesättigt ist. Wenn dagegen die Asymmetrie des Moleküls durch Einführung ungesättigter Gruppen merklich beeinflusst wird, so wächst k_m . Diese Regel zeigt die Bedeutung, die der Entfernung des Asymmetrie-zentrums von „Störungsgruppen“ zukommt. Gleiches gilt auch für die Veränderlichkeit von

Weiterhin haben auch H. Rupe und seine Mitarbeiter zur Charakterisierung der R.D. die eingliedrige Formel von Drude herangezogen, die ja die Asymptotengleichung einer gleichseitigen Hyperbel darstellt. Nach Rupe und Akermann (94) berechnen sich aus den 4 bei λ_C , λ_D , λ_{Hg} und λ_F gemessenen $[\alpha]$ -Werten die Konstanten λ_0^2 und k_0 zu:

λ_0^2 , jedoch zeigt sich dieses in manchen Fällen als sehr empfindlich und schwankt auch innerhalb homologer Reihen zuweilen erheblich, ohne daß die k_m sich wesentlich ändern.

3. Die Herkunft anomaler R.D. außerhalb von Absorptionsgebieten.

Nach den unter 1) und 2) genannten Überlegungen beanspruchen die Fälle anomaler R.D. außerhalb von Absorptionsgebieten besonderes Interesse, da sich sofort die Frage erhebt, ob man in einem bestimmten Fall intramolekularen oder extramolekularen Ursprung hierfür anzunehmen hat. Die Biotsche Vorstellung, daß anomale R.D. außerhalb von Absorptionsbanden durch die Überlagerung von Partialdrehungen verschiedenen Vorzeichens und verschiedener Dispersion hervorgerufen wird, darf heute jedenfalls als gesichert angesehen werden. Lowry und Cutter (72) unterscheiden 6 Haupttypen derartiger Überlagerungen, je nachdem diese durch zwei selbständige Moleküle, zwei Radikale in einem Molekül oder zwei optisch aktive Elektronenschwingungen verschiedener Frequenz in einem Molekül oder Kristall hervorgebracht gedacht werden:

A. Extramolekulare Dispersionsanomalie.

a) Optische Superposition zweier mechanisch getrennter Medien, wie linksdrehendes Terpentin und rechtsdrehendes Limonen, die bei der Messung hintereinander geschaltet werden (17).

b) Gemische flüssiger aktiver Medien. Beispiel: Menthon und Isomenthon (112). Die entgegengesetzt drehenden Moleküle sind stabil und in Lösung voneinander praktisch unbeeinflusst.

c) Vorhandensein verschiedener aktiver Molekülformen, die im Verhältnis der Isomerie zueinander stehen. Diese Erklärung wurde erstmalig von Arndtsen (13) für die anomale R.D. der Weinsäure herangezogen und seitdem häufig benutzt (vgl. z. B. Darmon (33); auch die anomale R.D. des Kampfers wird von R. Lucas (80)

auf die gleiche Ursache zurückgeführt). Eine dieser Formen wird gewöhnlich als identisch mit der des festen Kristalls angesehen (Longchambon (65)). Die andere Form könnte durch Assoziation des Lösungsmittels (einschließlich der Bildung von Molekülverbindungen), durch Polymerisation, Dissoziation oder einfach durch monomolekulare Umlagerung der ersten Form entstehen. Doch kann nach Bruhat und Legris (25) diese Ansicht von der extramolekularen Natur der R.D.-Anomalie der Weinsäure nicht als bewiesen gelten.

B. Intramolekulare Dispersionsanomalie.

d) Gegenwart zweier verschiedener Asymmetriezentren im gleichen Molekül. (Tschugaeff (111); Rupe und Kopp (98)).

e) Bildung eines zweiten, induzierten Asymmetriezentrums in ungesättigten aktiven Verbindungen (Lowry und Walker (79)). Solche induzierte Asymmetrie schreibt Lowry z. B. der $>C=O$ -Gruppe des Kampfers zu. (Kampfer liefert bei der Reduktion ungleiche Mengen Borneol und Isoborneol, woraus hervorgehen soll, daß die beiden Bindungen $C=O$ nicht gleichwertig sind und die Gruppe daher keine Symmetrie besitzt.) Die R.D. des Kampfers läßt sich durch eine zweigliedrige Drudesche Formel darstellen, deren niederfrequente Dispersionskonstante der Absorptionsbande der Keto-Gruppe entspricht. Diese liefert daher nach Lowry einen (positiven) Drehungsbeitrag und ist als Asymmetriezentrum anzusehen. Die Klasse e) ist also als ein Spezialfall der Klasse d) zu betrachten.

f) Das Vorhandensein zweier aktiver Elektronengattungen mit verschiedener Frequenz im selben Molekül. Wie bereits Drude gezeigt hat, muß man beim Quarz zur Darstellung der R.D. mehrere Elektronenarten annehmen, deren Eigenschwingungen im Ultraviolett liegen. Entsprechend ist es möglich, die anomale R.D. farblos-organischer Verbindungen mit nur einem Asymmetriezentrum durch Überlagerung von Teildrehungen entgegengesetzten Vorzeichens zu erklären, die auf verschiedene Eigenfrequenzen und damit auf mehrere Absorptionsbanden des Moleküls zurückgehen. Ähnliche Überlegungen wurden schon von R. W. Wood (12) gebraucht, der die anomale R.D. der Weinsäure dem gemeinsamen Einfluß einer ultravioletten und einer infraroten Absorptionsbande zuschrieb.

Lowry lehnt diese Erklärungsmöglichkeit ab und damit auch die Existenz der Klasse f) auf Grund folgender, allerdings nicht sehr klarer Vorstellungen: Da bei organischen Körpern jede Absorptionsbande besonderen Radikalen des Moleküls zugeschrieben wird, so können die zu-

gehörigen Partialdrehungen ebenfalls diesen Radikalen zugeschrieben werden, so daß diese als selbständige Asymmetriezentren auftreten. Alle derartigen Fälle können daher der Klasse e) bzw. d) zugeteilt werden. Im Fall des Quarzes kann man annehmen, daß die beiden ultravioletten Terme zwei asymmetrischen Komplexen im Kristallgitter zugehören, von denen der eine auf einer dissymmetrischen Anordnung der Si -Atome, der andere auf einer Dissymmetrie der O_2 -Gruppen beruht.

Ähnliche Vorstellungen entwickelt Astbury (14) zur Erklärung der anomalen R.D. der Weinsäure. Der Sinn dieser Auffassung geht dahin, daß anomale R.D. niemals durch ein einziges Asymmetriezentrum allein, sondern nur durch die Überlagerung mehrerer Zentren hervorgerufen werden kann. In den Fällen, wo die Bildung mehrerer molekularer Formen unwahrscheinlich ist, ist daher die Bildung eines zweiten „induzierten“ Symmetriezentrums im Molekül selbst anzunehmen. Als Begründung dafür führt Lowry die Tatsache an, daß bisher niemals Körper mit einem einzigen asymmetrischen C -Atom gefunden wurden, die zwei selektive Absorptionsbanden aufwiesen, welche diesem Zentrum selbst (seinen Bindungselektronen) zuzuschreiben waren.

In einer neueren Arbeit nehmen Wood und Nicholas (128) gegen diese Auffassung Stellung. Sie vertreten, gestützt vor allem auf die von Thomson entwickelte Theorie, die Ansicht, daß auch ein einzelnes Asymmetriezentrum infolge verschiedener Elektronenschwingungen Partialdrehungen verschiedenen Vorzeichens hervorbringen und so Anlaß zu anomaler R.D. geben kann. Die beiden (ultravioletten) Terme der Drudeschen Gleichung entsprechen hiernach zwei asymmetrischen Elektronentetraedern, deren Verschiebungen den Charakter der R.D.-Kurve bestimmen: Eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung ruft Anomalität hervor, eine solche in derselben Richtung Komplexität; bewegen sich beide Tetraeder als Ganzes, so ist die R.D. einfach. Wood und Nicholas schreiben daher der Klasse f) eine besondere Bedeutung zu und knüpfen daran eine Kritik des von Lowry eingeführten Begriffes der induzierten Asymmetrie, wie sie in der $C=O$ -Gruppe des Kampfers vorliegen soll. Diese tritt nicht als selbständiges Asymmetriezentrum auf, sondern ihr Einfluß beschränkt sich auf eine Verzerrung des Elektronensystems um das aktive C -Atom herum. Je näher die Carbonylgruppe dem Asymmetriezentrum sitzt, umso größer ist ihr Einfluß, eine Beobachtung, die sich allgemein bestätigt und auf die schon vor längerer Zeit von Tschugaeff (114) und neuerdings von Kuhn (56) hingewiesen wurde.

Während Lowry auf Grund der Tatsache, daß sich bisher die R.D. sämtlicher organischer Verbindungen durch einen oder zwei Terme mit ultravioletten Eigenfrequenzen darstellen ließen, die infraroten Eigenschwingungen der Moleküle als unwesentlich für die optische Drehung ansieht, wird ihnen bei Wood und Nicholas eine entscheidende Bedeutung sowohl in bezug auf die Konfiguration einer Verbindung als auch auf den Charakter ihrer R.D. zugeschrieben. Wie aus Fig. 6 hervorgeht, besitzen eine ganze Reihe

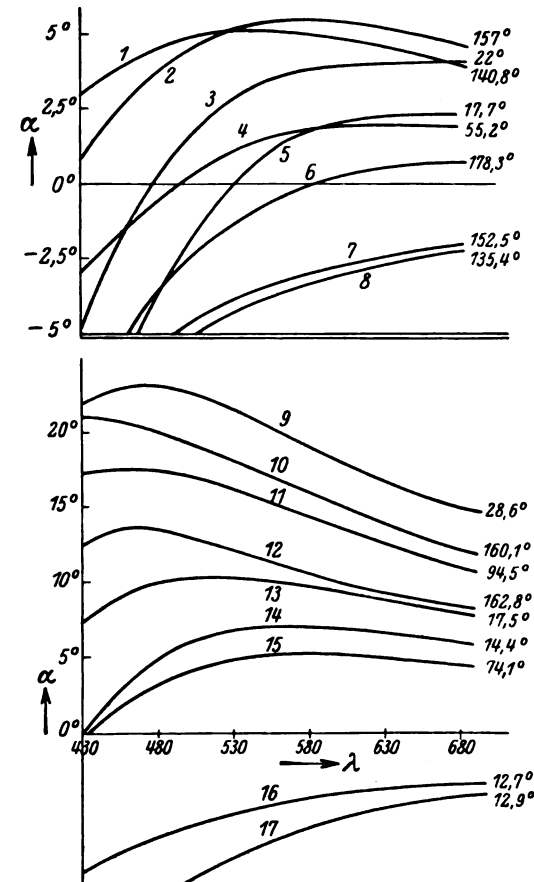


Fig. 6. R.D. von Derivaten des Methyl- und Äthyltartrats.

- Nr. 5. Methyltartrat
- „ 1 u. 4. Methylmonoacetyltartrat
- „ 6. Methyl-diäcetyltartrat
- „ 2 u. 3. Methylmonobenzoyltartrat
- „ 7 u. 8. Methyl-dibenzoyltartrat
- „ 14. Äthyltartrat
- „ 9 u. 10. Äthylmonobenzoyltartrat
- „ 11 u. 13. Äthylmonoacetyltartrat
- „ 12 u. 15. Äthyl-diäcetyltartrat
- „ 16. Äthyl-dichlorosuccinat
- „ 17. Äthyl-dibenzoyltartrat

von Derivaten des d-Methyltartrats und d-Äthyltartrats einen durchaus ähnlichen Verlauf der R.D.: Anomalien, d. h. Maxima und Wendepunkte

treten ausschließlich im Bereich positiver Drehungen auf, und das Schneiden der Nullachse geschieht immer in der gleichen Weise, so daß $\frac{d\alpha}{d\lambda}$ stets positiv ist. Dies beruht nach ihrer Ansicht auf dem Einfluß eines infraroten Terms, der mit der Konfiguration des Moleküls verknüpft ist, und den sie daher als „relativen Konfigurations-term“ bezeichnen. Er ist für eine Verbindung der d-Konfiguration negativ, für eine solche der l-Konfiguration positiv und bestimmt den Verlauf der R.D.-Kurve nach langen Wellenlängen zu, obwohl sein numerischer Beitrag zur Drehung klein bleibt. In der Thomsonschen Theorie entspricht er der Verschiebung des aus den Atomen gebildeten irregulären Tetraeders um das asymmetrische C-Atom. Die R.D. eines Körpers setzt sich also aus einer oder mehreren Partialdrehungen, die den Elektronen eines Asymmetrie-zentrums zugeschrieben werden, und einer Partialdrehung atomaren Ursprungs zusammen.

In der Fig. 7 ist diese Überlagerung für drei verschiedene Fälle schematisch gezeichnet:

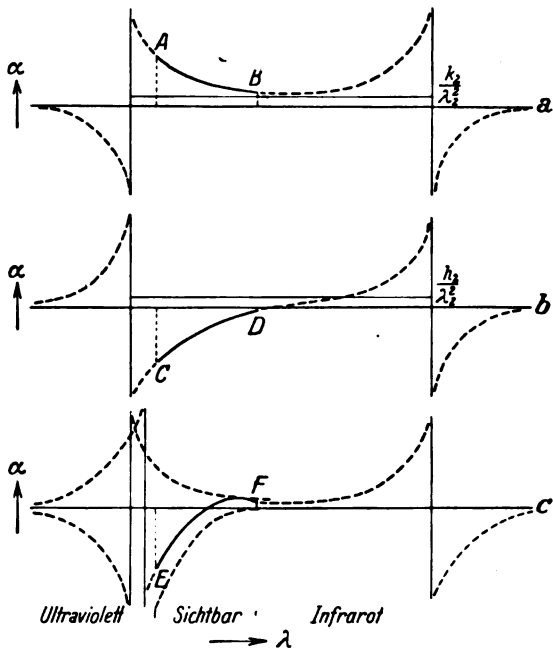


Fig. 7. Überlagerung mehrerer Partialdrehungen.

a)
$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$$
 Der ultraviolette und der ultrarote Term tragen beide eine partielle Rechtsdrehung zur Gesamtdrehung bei.

Dann treten im sichtbaren Bereich keine Anomalien auf und die Drehung ist stets positiv. Es wurde bisher auch niemals ein Minimum im

positiven Gebiet der Drehung gefunden, sondern die Kurve sucht nach langen Wellen hin asymptotisch zu werden zu einer Achse, die dem Drehungswert $\frac{k_2}{\lambda_2^2}$ entspricht.

$$b) \alpha = - \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \cdot \text{Der ultrarote}$$

Term trägt wie vorher eine partielle Rechtsdrehung, der ultraviolette Term dagegen eine Linksdrehung bei. Auch hier treten im Sichtbaren keine Anomalien auf, dagegen wird die Kurve im Ultrarot die Nullachse schneiden, um zu der Achse $\frac{k_2}{\lambda_2^2}$ asymptotisch zu verlaufen.

Diese beiden Fälle repräsentieren „einfache“ R.D. einer *d*-Verbindung im positiven bzw. negativen Gebiet. Führt man einen zweiten ultravioletten Term ein vom gleichen Vorzeichen, d. h. betrachtet man *AB* und *CD* als die Überlagerung zweier Elektronenkurven gleichen Vorzeichens, so resultiert „komplexe“ R.D.

$$c) \alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - \frac{k_3}{\lambda^2 - \lambda_3^2}, \text{ wobei}$$

$\lambda_2^2 > \lambda_1^2$. Die Einführung eines ultravioletten Terms von entgegengesetztem Vorzeichen in Fall a) oder b) ruft Anomalie der R.D. hervor. Der Verlauf von *EF* weist alle Kennzeichen der Anomalie auf, doch treten diese erst im positiven Gebiet in Erscheinung. Anomale R.D. im Sinne dieser Ansichten ist daher ein sicheres Kennzeichen zur Bestimmung der Konfiguration. Diesem Typ gehören die Kurven der Fig. 6 an, die trotz der verschiedenen Lage der Maxima und der Schnittpunkte mit der Nullachse alle denselben Charakter zeigen. Die höherfrequente Eigenschwingung ist stets mit dem positiven ultravioletten Term verbunden für eine Verbindung der *d*-Konfiguration, mit dem negativen Term für eine Verbindung der *l*-Konfiguration.

Wie aus dieser kurzen Übersicht hervorgeht, gehen die Ansichten über den Ursprung anomaler R.D. und ihren Zusammenhang mit der Konstitution noch sehr auseinander, und wir sind bisher noch ziemlich weit von einer einheitlichen Behandlung des ganzen Gebietes von eindeutigen Gesichtspunkten aus entfernt. Es erscheint daher vor allem notwendig, die theoretische Beweisführung durch Ausdehnung der R.-D.-Messungen über möglichst weite Spektralgebiete und Einbeziehung von Messungen der nach der Theorie damit in Zusammenhang stehenden physikalischen Größen — Absorption, Refraktion, Elliptizität — auf eine breitere Basis zu stellen, wodurch allein sich endgültige Entscheidungen herbeiführen lassen werden.

4. Rein empirische Kennzeichen von R.D.-Kurven.

(Dispersionskoeffizient, Relative R.D., Charakteristische Wellenlänge, Produkt der R.D.)

Zum Schluß sei noch auf diese rein empirischen Größen verwiesen, die deswegen von Interesse sind, weil sie Andeutungen darüber liefern, wo besonders interessantes Versuchsmaterial vorliegt. Man hat zur vorläufigen Charakterisierung der R.D. eine Anzahl empirischer Beziehungen aufgestellt, die häufig einen raschen Überblick über den Kurvenverlauf gewähren. Vor allem aber dienen sie für Vergleichszwecke innerhalb homologer Reihen oder zur ungefähren Bestimmung des Einflusses von Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration (vgl. P. Walden (117); dort weitere Literatur). Die wichtigsten dieser Beziehungen sind:

a) Der Dispersionskoeffizient $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$. Dafür gelten z. B. folgende Regeln: Die Dispersionskoeffizienten sind von der Temperatur und der Konzentration eines aktiven Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel nahezu unabhängig; bei den meisten Stoffen mit normaler R.D. sind sie überhaupt konstant und betragen im Mittel 1,95. Größere Abweichungen von diesem Normalwert sind meistens ein Kennzeichen für anomale R.D. (112). Gleichzeitig damit treten in der Regel große Temperaturkoeffizienten der Drehung und starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel auf, so daß schon die Bestimmung des Dispersionskoeffizienten allein einen gewissen, oft wertvollen Anhaltspunkt über den Charakter der R.D. zu geben vermag.

Für anomal dispergierende Körper homologer Reihen hat Ch. Winther (124, 125) den Begriff des „rationalen Dispersionskoeffizienten“ eingeführt. Dieser berechnet sich als Quotient aus den Differenzen der spezifischen Drehungen für zwei Wellenlängen bei zwei verschiedenen

Temperaturen zu $\frac{[\alpha]_{\lambda_1}^{t_1} - [\alpha]_{\lambda_1}^{t_2}}{[\alpha]_{\lambda_2}^{t_1} - [\alpha]_{\lambda_2}^{t_2}}$ und ist in homo-

logenen Reihen von Temperatur, Konzentration und Molekulargewicht unabhängig, bildet also für diese eine charakteristische Konstante.

Wie A. Hagenbach (45) auf Grund von Messungen Rupes gefunden hat, verlaufen die R.D.-Kurven von Stoffen homologer Reihen mit normaler R.D. durchaus ähnlich, so daß sich die Kurve eines Gliedes dieser Reihe aus der eines anderen Gliedes berechnen läßt. Gilt für ein Glied die Funktion $[\alpha] = q(\lambda)$, so sind die R.D.-Kurven der anderen Glieder darstellbar durch $[\alpha]' = C'q(\lambda)$; $[\alpha]'' = C''q(\lambda)$; $[\alpha]''' = C'''q(\lambda)$ usw. Die *C*-Werte werden als „spezifische Faktoren“

bezeichnet und verbinden gewissermaßen die Kurven einer homologen Reihe. Sie sind also die Quotienten zweier beliebiger $[\alpha]$ -Werte der Reihe für die gleiche Wellenlänge: $C' = \frac{[\alpha]_C'}{[\alpha]_F'}$, also z. B.

$\frac{[\alpha_F]'}{[\alpha_F]} = \frac{[\alpha_C]'}{[\alpha_C]}$ usw. Daraus ergibt sich auch sofort die Konstanz des Dispersionskoeffizienten innerhalb homologer Reihen $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = \frac{[\alpha]_F'}{[\alpha]_C'}$. Für die

Reihe der Methylenkampferderivate beträgt er z. B. im Mittel 2,310, die größte Abweichung davon zeigt das Methylderivat mit etwa 2 Proz., die durchschnittliche Abweichung ist 0,8 Proz.

b) Die relative R.D. und die charakteristische Wellenlänge. Nach Guye, Walden u. a. ist nicht nur der Dispersionskoeffizient, sondern auch die „relative R.D.“

$\frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C}{[\alpha]_D}$ innerhalb homologer Reihen annähernd konstant. So ist z. B. für die Derivate des Methylenkampfers $[\alpha]_F - [\alpha]_C \sim [\alpha]_D$. Diese

Gesetzmäßigkeit läßt sich nach Hagenbach (45) noch etwas ausdrücken. Statt die relative R.D. anzugeben, kann man auch diejenige

Wellenlänge λ_a angeben, für die $\frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C}{[\alpha]_a} = 1$

ist. λ_a wird als „charakteristische Wellenlänge“ der betr. homologen Reihe bezeichnet; für sie ist die Drehung gleich der Differenz zwischen den Drehungen für die F - und die C -Linie. Um λ_a aus den gemessenen Drehungswerten zu berechnen, muß man die Funktion $[\alpha] = \varphi(\lambda)$ kennen. Hagenbach führt zu diesem Zweck die Stefanische Gleichung $[\alpha] = A + \frac{B}{\lambda^2}$ ein und erhält daraus den Ausdruck:

$$\frac{1}{\lambda_a^2} = \frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_{H\beta} \left(\frac{1}{\lambda_C^2} - \frac{1}{\lambda_D^2} \right) + \frac{1}{\lambda_{H\beta}^2}}$$

Lowry und Abram (69) errechnen aus der eingliedrigen Drudeschen Formel die Beziehung $\lambda_a^2 = \frac{\lambda_C^2 - (n-2)\lambda_F^2}{(n-1)^2}$, wobei $n = \frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ gesetzt ist.

Rupe, Akermann und Kägi (94, 96) haben die λ_a für eine große Anzahl von Stoffen homologer Reihen berechnet. Sie liegt im allgemeinen im Rot, für die Methylenkampferreihe z. B. bei 5988 Å, für die Reihe der Menthylester bei 6840 Å. Sie ist um so mehr nach Rot verschoben, je flacher die R.D.-Kurve verläuft; sie ist daher geeignet, in erster Annäherung ein Bild von dem Verlauf der R.D. zu geben. Weicht das λ_a bei einem Glied einer Reihe infolge einer Substitution merklich vom Normalwert der Reihe ab, so läßt dies darauf

schließen, daß der eingeführte Rest die Eigenschaften des Asymmetriekomplexes wesentlich beeinflußt hat und daß die R.D. nicht mehr normal verlaufen wird. In solchen Fällen kann λ_a sogar imaginär werden.

Bei der Beurteilung der R.D. mit Hilfe der charakteristischen Wellenlänge bleibt jedoch immer zu berücksichtigen, daß diese keine physikalisch definierte Konstante darstellt, da sie ja von der Differenz zweier willkürlich gewählter Wellenlängen (F und C) abhängt. Sie ist daher in der Beurteilung des Zusammenhangs zwischen Drehung und Konstitution nur mit Vorbehalt zu verwenden. Wie Akermann (94) gezeigt hat, genügt der Wert von λ_a nicht immer zur Entscheidung, ob ein Stoff normal oder anomal bzw. komplex dispergiert; vielmehr können auch zwei Körper derselben Reihe mit verschiedenem λ_a

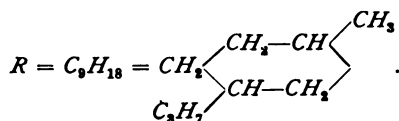
durchaus normale R.D. zeigen, d. h. $f\left(\frac{1}{[\alpha]}, \lambda^2\right)$ ergibt gerade Linien. Zur Kennzeichnung der Anomalität der R.D. sind daher wohl starke Verschiebungen der charakteristischen Wellenlänge notwendig, aber nicht hinreichend. Der Grund dafür liegt darin, daß die rechtwinkligen Hyperbeln normaler R.D. mit verschiedenem λ_0 in der λ^2 -Achse gegeneinander verschoben sind, so daß bei kleinem λ_0^2 der flache Teil der Hyperbel in den Meßbereich (F bis C) gelangt und λ_a groß wird, während bei großem λ_0^2 der steilere Teil der Kurve ein kleines λ_a ergibt. Hierdurch kommt der willkürliche Charakter der charakteristischen Wellenlänge zum Ausdruck.

Rupe (92) sieht in solchen Fällen, in denen zwar $f\left(\frac{1}{[\alpha]}, \lambda^2\right)$ gerade Linien ergibt, dagegen λ_a stark (mindestens um ± 150 Å) von dem für die betr. homologe Reihe geltenden Normalwert abweicht, einen neuen Anomaliotypus, den er als „relativ anomale R.D.“ bezeichnet. Da es sich jedoch dabei, wie Rupe selbst angibt, immer um Substanzen handelt, in denen wegen der Anwesenheit ungesättigter Gruppen Störungen zu erwarten sind (z. B. β -Phenylzimtsäure-Menthylester, Diphenylmethylenkampfer u. a.), so ist es wahrscheinlich, anzunehmen, daß doch „komplexe“ R.D. im Sinne Lowrys vorliegt, die sich ihrer Erkennung mittels der verhältnismäßig rohen graphischen Methode leicht entziehen kann (vgl. Hunter (52).)

c) Produkt der R.D. Da der Wert von λ_0^2 in der graphischen Darstellung der Hyperbel den Abstand der einen Asymptote von der $[\alpha]$ -Achse angibt, so ist λ_0^2 ein Maß für die Verschiebung der Hyperbel längs der λ^2 -Achse. Diese Verschiebung bedingt, wie schon bemerkt, den Zahlenwert der charakteristischen Wellenlänge,

Tabelle V.

Formel	$\frac{[a]_F}{[a]_C}$	k	λ_0^2		R.D.	λ_a in Å	P.R.D.	Abweichung vom Normalwert
			nach Aker-mann	End-glieder-formel				
$RC=O$	2,50	5,984	0,1079	0,1069	normal	5681	186,2	+ 47,2
$RC \begin{cases} OH \\ C \equiv CH \end{cases}$	2,0	6,443	0,0419	0,0419	„	6554	134,1	- 4,9
$RC \begin{cases} OH \\ CH=CH_2 \end{cases}$	1,99	4,378	0,0408	0,0396	„	6585	133,0	- 6,0
$RC \begin{cases} OH \\ CH_2=CH_2 \end{cases}$	1,93	9,298	0,0271	0,0279	„	6778	111,5	- 27,5
$RC \begin{cases} OH \\ C \equiv C-C_6H_5 \end{cases}$	1,95	3,993	0,0304	0,0315	„	6727	117,4	- 21,6
$RC \begin{cases} OH \\ CH=CH-C_6H_5^1) \end{cases}$	2,0	3,783	0,0417	0,0414	„	6558	133,9	- 5,1
$RC \begin{cases} OH \\ CH=CH-C_6H_5 \end{cases}$	2,26	9,560	0,0836	0,0826	„	5984	173,1	+ 34,1
$RC \begin{cases} OH \\ CH_2-CH_2-C_6H_5 \end{cases}$	1,85	1,915	0,0055	0,0080	anomal	7119	63,8	- 75,2
$RC=CH-CO-C_6H_5$	1,95	12,36	0,0335	0,0322	normal	6704	122,7	- 16,3
$RC \begin{cases} OH \\ CO-CH_3 \end{cases}$	1,72	8,115	-0,0281	-0,0322	anomal	8131	—	—



1) Durch Reduktion des vorhergehenden.

und zwar zeigt sich, daß bei normaler R.D. λ_a und λ_0^2 sich umgekehrt proportional verhalten. Diese Beziehung benützt Rupe (93) zur Aufstellung einer weiteren Konstante $K = \lambda_a \cdot \lambda_0^2$, die er als „Produkt der R.D.“ (P.R.D.) bezeichnet und ebenfalls als unterscheidendes Charakteristikum für normale bzw. anomale R.D. heranzieht. Die P.R.D.-Werte sind innerhalb homologer Reihen für normal dispergierende Stoffe konstant; differieren die gefundenen Zahlen stark von diesen Normalwerten, so liegt anomale R.D. vor.

Für die Anwendbarkeit dieser Konstanten zur Charakterisierung einer aktiven Substanz gilt das in bezug auf λ_a Gesagte. Außerdem ist es nur möglich, das P.R.D. zu berechnen, wenn λ_0^2 positiv ist. Die Konstanz der P.R.D.-Werte ist jedoch auch innerhalb homologer Reihen im allgemeinen auf die Ester aktiver Säuren oder Basen beschränkt, bei denen die Beeinflussung des asymmetrischen Komplexes infolge der Entfernung der Substituenten eine verhältnismäßig

geringe ist. In anderen Gruppen ähnlich gebauter Verbindungen treten daher auch erhebliche Differenzen in den P.R.D.-Werten auf, obgleich die R.D. in den meisten Fällen normal zu verlaufen scheint. (Vgl. Tabelle V.)

Im folgenden sind die besprochenen Konstanten für eine Reihe von Derivaten des Tetrahydrokarbons (97) zusammengestellt.

Weitere Anwendungen dieser Konstanten siehe bei Rupe und Jäggi (95), Rupe und Kopp (98), Rupe und Rinderknecht (100), Rupe und Vonaesch (102).

Der Gebrauch derartiger empirischer Kennzeichen ist natürlich wesentlich beeinflusst durch die bisher noch nicht zu allgemeiner Brauchbarkeit entwickelte Meßtechnik der R.D. im Ultraviolett. Es erscheint daher nötig, kurz auf den jetzigen Stand der Meßmethodik einzugehen, da von ihrer Weiterentwicklung auch das Tempo der theoretischen Klärung des Gebietes beeinflusst werden wird. —

III. Meßmethodik im Ultraviolett.

A. Allgemeines über Fehlerquellen in optischen Anordnungen.

Die Empfindlichkeit der Methodik zur Bestimmung von Drehungswinkeln ist, unabhängig vom Spektralgebiet, innerhalb dessen die Messung stattfindet, von 3 Faktoren abhängig:

a) Von der Korrektheit des Strahlengangs und der einwandfreien Justierung des Apparats.

b) Von der Güte, insbesondere der Homogenität des verwendeten optischen Materials, in erster Linie des Kalkspats der Polarisationsprismen, ferner der Verschlussplatten der Flüssigkeitsröhren, der Linsen und der Prismen des Spektralapparats bzw. des Monochromators.

c) Von der Reinheit des Lichtes.

Je nachdem im ultraroten, sichtbaren oder ultravioletten Bereich gearbeitet wird, ist die Beeinflussung der Genauigkeit des Resultats durch Fehler in einer dieser Voraussetzungen mehr oder weniger groß, jedoch im allgemeinen niemals zu vernachlässigen. Daher soll im folgenden die Brauchbarkeit der einzelnen, bis heute entwickelten Methoden stets unter Berücksichtigung dieser Fragen diskutiert werden. Zu diesem Zweck sind einige, allgemeingültige Bemerkungen vor auszuschicken.

Zu a). Die Vorsichtsmaßnahmen, die bei der Einrichtung des Strahlengangs und der Justierung des Polarimeters zu treffen sind, sind eingehend von O. Schönrock (5) beschrieben. Für eine einwandfreie Anordnung des Apparats dienen folgende Kriterien: Bei korrektem Strahlengang dürfen weder durch inhomogene Helligkeitsverteilung der Lichtquelle noch durch falsche Augenstellung Schwankungen in der gleichmäßigen Beleuchtung des Gesichtsfeldes oder in der Nullstellung eintreten. Die beiden Nullpunkte müssen ziemlich genau um 180° voneinander entfernt liegen, die Abweichungen sollen höchstens $0,03^\circ$ betragen und die Auslöschung soll auch bei Beleuchtung mit starkem weißen Licht vollständig sein. Die letzte Forderung ist natürlich außer durch richtige Justierung hauptsächlich durch die Beschaffenheit der verwendeten Prismen bedingt. Als solche kommen vor allem Glan-Thompson-Prismen in Frage, die für Messungen im Ultraviolett Glyzerin- oder Rizinusölkittung besitzen müssen und die sich durch ein sehr gleichmäßiges Gesichtsfeld und großen Öffnungswinkel (22°) auszeichnen (vgl. H. Schulz 6, Seite 379 ff.). Ebenso sind die Prismen nach Sénarmont und Dove im Verein mit einem Lippichschen Halbprisma brauchbar, bei denen besondere Sorgfalt auf die Ausblendung

der außerordentlichen Strahlen zu legen ist (vgl. Schönrock (5).) Der Polarisator nach Schönrock besitzt einen festen Halbschatten, hat aber den Vorteil, symmetrisch gebaut zu sein, so daß in beiden Teilen des Gesichtsfeldes gleiche Lichtintensität herrscht, was besonders für das weitere Ultraviolett wichtig ist. Die Verwendung von Glan-Prismen mit Luftzwichenschicht ist auf solche Fälle beschränkt, in denen das Lichtbündel sehr gut parallel ist, da ihr Öffnungswinkel nur 7° beträgt. Außerdem treten hier leicht Störungen infolge einer geringen Keilwirkung der Luftschicht auf, wenn ihre Begrenzungsflächen nicht genau parallel sind.

Zu b) und c). Die optische Homogenität der verwendeten Linsen und Prismen wird besonders dann wichtig, wenn diese für das ultraviolette Spektralgebiet aus Quarz bzw. Quarzflußspat bestehen. Innere und äußere Unreinheiten in Form von Schlieren, Bläschen oder Fremdteilchen, Staub u. a. begünstigen die diffuse Zerstreuung des Lichtes und verursachen dadurch ein unreines Spektrum. Dieses sog. „falsche“ Licht, das infolge von Beugung und Reflexion an den zahlreichen Flächen stets mitaustritt, bildet eine der wichtigsten Fehlerquellen bei polarimetrischen Messungen. Im Sichtbaren verursacht es eine allgemeine Aufhellung des Gesichtsfeldes in der Auslöschungsstellung des Halbschattens und in physiologisch schwächer wirkenden Spektralgebieten eine verschiedene Färbung der einzelnen Teile des Gesichtsfeldes, die erhebliche Einstellungsfehler hervorrufen kann; bei photographischen oder lichtelektrischen Messungen können diese Fehler infolge der sehr verschiedenen spektralen Empfindlichkeit der Platten bzw. Photozellen (vgl. H. v. Halban und J. Eisenbrand (47)) noch größer sein.

Es ist nun möglich, die Reinigung des Lichtes vor dem Eintritt in das Polarimeter beliebig weit zu treiben, am besten durch doppelte spektrale Zerlegung mittels zweier Monochromatoren und außerdem noch durch Einschalten von Filtern; dagegen wird man sich im allgemeinen damit begnügen müssen, weißes Licht nach dem Durchgang durch das Polarimeter einfach spektral zu zerlegen, wobei man ein reines Spektrum nicht erwarten kann. Daher ist für exakte Messungen das erstere Verfahren stets vorzuziehen. Aus dem gleichen Grunde ist es vorteilhafter, statt einer Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum solche mit Linienspektren zu verwenden. Ferner ist bei zusammengesetzten Linien der optische Schwerpunkt zu berücksichtigen, was besonders bezüglich der viel gebrauchten Natrium-D-Linie zu beachten ist (5). Als Lichtfilter eignen sich vor allem die Jenaer Farbgläser von Schott u. Gen., die sich durch hohe

Unveränderlichkeit und Gleichmäßigkeit auszeichnen (5)¹⁾.

Für exakte Messungen im sichtbaren Spektralgebiet kommt ausschließlich die Methode von Lippich in Frage, die das Halbschattenprinzip mit allen aus der Verwendung monochromatischen Lichtes sich ergebenden Vorteilen vereinigt. Sie läßt einen so hohen Grad von Genauigkeit erreichen, daß die Fehler in der Bestimmung des Drehungswinkels klein gemacht werden können gegenüber den Fehlern anderer Beobachtungsgrößen (Troglänge, Temperatur, Konzentration, Dichte usw.). Da sie in allen einschlägigen Lehrbüchern beschrieben ist, braucht hier nicht näher darauf eingegangen werden²⁾.

Die Methodik im Ultraviolett ist erst in neuerer Zeit zu einer vergleichbaren Genauigkeit entwickelt worden. Die ältesten, von Soret und Sarasin (105), van Schaik (103) und Borel (20) angegebenen Fluoreszenzmethoden beruhen auf der Verwendung eines Fluoreszenzschirms bzw. eines fluoreszierenden Okulars zur Beobachtung des ultravioletten Spektrums. Wegen der Schwäche des Fluoreszenzlichtes ergeben sie Einstellungsfehler von etwa 1⁰ und kommen daher für genaue Messungen nicht in Frage. Dagegen sind sowohl photographische als auch lichtelektrische Methoden bis zu außerordentlicher Präzision durchgebildet worden.

B. Photographische Methoden.

a) Allgemeines. Zuerst wurde die photographische Platte von P. Joubin (54) an Stelle des Fluoreszenzschirms eingeführt; da er jedoch mit gekreuzten Nicols arbeitete, ist seine Methode ebenfalls noch wenig empfindlich. In der Anordnung von Nutting (83a) durchsetzt das Licht 2 am Kollimatorschlitz sitzende Halbprismen aus Links- bzw. Rechtsquarz. Dadurch entsteht für jede Spektrallinie eine Serie von hellen und dunklen Streifen, deren Abstand sich mit dem Azimut der Schwingungsebenen von Polarisator und Analysator ändert und daher ein Maß für die Drehung bildet. Auch hier ist der relative Fehler noch sehr beträchtlich. Die maximale Empfindlichkeit läßt sich auch in der photographischen Polarimetrie nur mit Hilfe des Halbschattenprinzips erreichen. Gegenüber visuellen Messungen ergeben sich folgende Vorteile: Erstens werden alle mit der direkten Beobachtung verbundenen subjektiven Fehlerquellen ausge-

schaltet, zweitens vermag die Platte innerhalb eines sehr weiten Spektralbereiches kleine Beiträge an Lichtenergie über längere Zeiten zu summieren, während das Auge auf die Erfassung momentaner Energiewerte beschränkt bleibt. Daraus folgt, daß die photographische Methode auch mit wenig intensiven Lichtquellen (schwachen Spektrallinien) genaue Drehungswerte liefern kann. Andererseits haben alle photographischen Methoden den Nachteil, daß die Genauigkeit der Messung auf der gleichmäßigen Empfindlichkeit der photographischen Schicht beruht, denn der gefundene Wert ergibt sich ja aus dem photometrischen Vergleich der Schwärzung an verschiedenen Stellen der Platte. Weigert (10) gibt an, daß nebeneinander liegende, mit gleicher Lichtintensität gleich lange belichtete Plattenstellen bei gleichzeitiger Entwicklung Unterschiede bis zu etwa 5 Proz. in der Lichtschwächung zeigen.

Der Einfluß dieses Fehlers ergibt sich durch folgende Überlegung: Die mit Halbschattenapparaten erreichbare Genauigkeit wird durch die Empfindlichkeit bestimmt, mit der man die gleiche Flächenhelligkeit der beiden Gesichtshälften einstellen kann. Bezeichnet u die Differenz in der Flächenhelle der beiden Felder in Prozenten, wenn der Analysator um einen kleinen Winkel $d\beta$ aus der wahren Nullage herausgedreht wird, so hat man die Beziehung

$$u = 400 d\beta \cdot \operatorname{ctg} \frac{\varepsilon}{2}, \text{ wo } \varepsilon \text{ den Halbschatten bedeutet.}$$

Dafür kann man in erster Näherung schreiben

$$u = \frac{800 d\beta}{\varepsilon} \quad (5). \text{ Der Einstellungsfehler wird also}$$

am kleinsten, wenn $u \cdot \varepsilon$ ein Minimum wird. Nun entsprechen bei visuellen Messungen die mittleren Einstellungsfehler des Analysators auf gleiche Flächenhelligkeit einer photometrischen Genauigkeit von etwa $u = 1$ Proz. $d\beta$ wird also umso kleiner, je stärker die Lichtquelle ist und je kleiner man demgemäß ε wählen kann. Da jedoch u bei photographischen Messungen etwa 5 Proz. beträgt, so müßte man ε entsprechend 5mal kleiner wählen, damit die gleiche Einstellungsgenauigkeit erreicht wird. Es läßt sich also prinzipiell der Einstellungsfehler ebenso klein machen, wie bei direkter Beobachtung, doch bedingt dies im allgemeinen eine bedeutende Verlängerung der Belichtungszeit und damit Störungen durch andere Einflüsse (Streulicht). Im folgenden werden nun die einzelnen entwickelten Apparatetypen besprochen, zunächst die Halbschattenmethoden im engeren Sinn, sodann spezielle Anordnungen.

b) Halbschattenmethoden. Die erste photographische Halbschattenmethode wurde von

1) Neuerdings haben Weigert u. Staude (120, 121) die „Monochrome“ von Christiansen zu Universalfiltern ausgebildet, die in vielen Fällen, besonders was Lichtstärke anlangt, den gewöhnlichen Filtern überlegen sind.

2) Die Methoden zur Drehungsmessung im Ultrarot sind bei Schönrock (5) zusammengestellt.

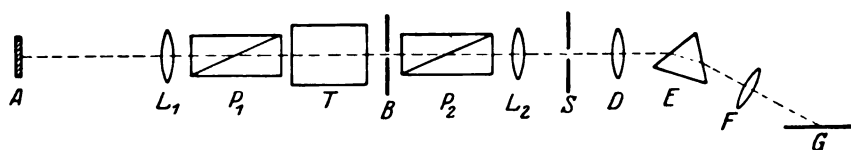


Fig. 8. Photographisches Halbschattenpolarimeter.

Voigt (58) beschrieben; später haben sie Dar-mois (33), Malleman (82), Lowry (67), Schönrock (5) und Kuhn (55) erweitert und verbessert. Das gemeinsame Prinzip dieser Anordnungen geht aus Fig. 8 hervor.

P_1 ist der feststehende Halbschattenpolarisator. P_2 der mit Teilkreis versehene Analysator, T die aktive Substanz, L_1 entwirft ein Bild der Lichtquelle A in der Ebene der Blende B , L_2 bildet den Polarisator P_1 im Spalt S des Spektrographen DEF ab. Dieser entwirft auf der Platte G ein Spektrum, das durch die horizontal liegende Trennungslinie des Halbschattens in zwei übereinander liegende Hälften geteilt erscheint, die in der Nullstellung des Polarisators gleich hell sind. Letztere wird (nach roher Einstellung mit Hilfe einer fluoreszierenden Mattscheibe) ermittelt, indem man eine Anzahl von Aufnahmen macht, zwischen denen der Analysator jeweils um einen kleinen Winkel (etwa 1°) gedreht wird. Man photometriert die Aufnahmen im Registrierkomparator und findet durch Interpolation diejenige heraus, die der Nullstellung entspricht.

Wird nun die aktive Substanz eingeschaltet und der Analysator um bestimmte Winkel gedreht, so gibt es auf jeder Aufnahme eine Wellenlänge, bei der die übereinander liegenden Hälften des Spektrums gleich hell sind. Die zugehörige Stellung des Analysators gibt die Drehung für diese Wellenlänge an. Dies gilt zunächst nur für kontinuierliche Spektren. Zur richtigen Ablesung der Wellenlängen photographiert man oben und unten auf der Platte ein bekanntes Linienspektrum mit. Zur Eliminierung örtlicher Plattenfehler macht man mehrere Aufnahmen bei derselben Analysatorstellung und vergleicht sie im Photometer.

Die von den einzelnen Autoren angegebenen Ausführungsformen unterscheiden sich im wesentlichen nur in der Auswahl verschiedener Prismenarten; auch werden Polarisator und Analysator zuweilen in ihrer Stellung vertauscht. Vorteilhaft ist besonders die Verwendung des Schönrock'schen Polarisators, der für beide Gesichtshälften gleiche Absorption zeigt, so daß auch in den Spektralgebieten, die der Grenze der Lichtdurchlässigkeit von Kalkspat nahe kommen (etwa $220\text{ m}\mu$) keine Nullpunktverschiebungen eintreten können.

Sehr wichtig ist die gleichmäßige Beleuchtung des Kollimatorspaltes S , da Intensitätsschwän-

kungen systematische Fehler hervorrufen müssen. Daher darf auch die Lichtquelle nicht direkt in der Spaltebene abgebildet werden. Lowry (71) verwendet deshalb einen Polarisator mit dreiteiligem Gesichtsfeld, der Ungleichmäßigkeit der Beleuchtung sofort dadurch verrät, daß die Intensität der Schwärzung im oberen und unteren Drittel nicht die gleiche ist.

Will man noch in Spektralgebieten unterhalb von $220\text{ m}\mu$ messen, so muß man Quarzprismen verwenden, für die vor kurzem W. Kuhn (55) eine brauchbare Form angegeben hat. Polarisator und Analysator bestehen aus je einem Rochon- bzw. Sénarmont-Prisma aus Quarz (Fig. 9). Ersteres besitzt, ähnlich wie der Polarisator nach Schönrock einen festen Halbschattenwinkel. Die Achsenrichtungen des Quarzes sind durch Schraffierung angedeutet. Die Divergenz der beiden austretenden Strahlen (ordentlicher und außerordentlicher Strahl) hängt von dem Verhältnis der Länge zur Öffnung des Prismas ab. Die Dimensionen des Polarisators und der Blende B sowie ihre Entfernung sind daher so zu wählen, daß das seitlich abgelenkte Bild

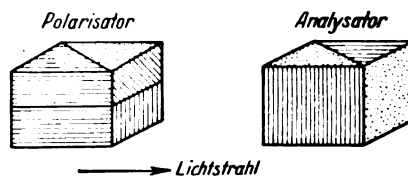


Fig. 9. Polarisationsprismen aus Quarz.

des außerordentlichen Strahls vollständig ausgeblendet wird. Der Analysator muß so angeordnet sein, daß der Prismenteil, in dem der Strahl parallel zur Achse des Quarzes läuft, dem Spektrographen zugewendet ist. Andernfalls durchläuft das Lichtbündel vor seiner neuerlichen Aufspaltung in seinen verschiedenen Teilen verschiedene Strecken des Quarzes parallel zur Achse und erfährt eine ungleichmäßige Drehung seiner Polarisationssebene, was bei der nachfolgenden Aufspaltung einen verschiedenen Grad der Auslöschung hervorrufen würde. Ferner ist zu berücksichtigen, daß das Licht infolge der Eigenaktivität des Quarzes nicht linear, sondern schwach elliptisch polarisiert wird (8, S. 811ff.). Um eine möglichst vollkommene Auslöschung zu erhalten, muß man daher die beiden Prismen aus entgegengesetzt drehendem Quarz herstellen. —

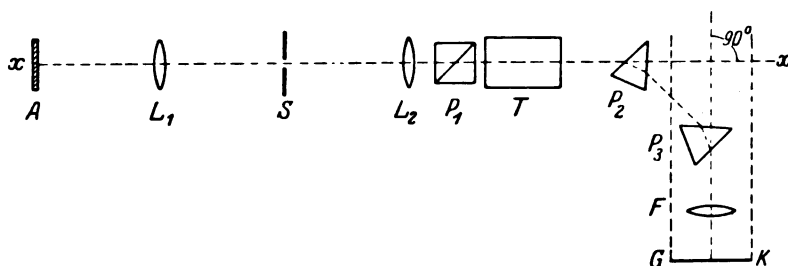


Fig. 10. Spektropolarimeter nach Cotton-Descamps.

Benutzt man bei den bisher beschriebenen Methoden kein kontinuierliches, sondern ein Linienspektrum, so wird gleiche Helligkeit der beiden Spektranhälften gerade an der Stelle einer Spektrallinie nur zufällig auftreten. Es werden daher in der Nähe des vermuteten Drehungswinkels nochmals eine Anzahl Aufnahmen notwendig, zwischen denen der Analysator um entsprechend kleinere Winkel gedreht wird. Die relative Genauigkeit der Messung hängt naturgemäß von dem Verhältnis dieser willkürlich zu wählenden Winkel zur absoluten Größe der Drehung ab. Während z. B. Landau (58) bei der Messung kleiner magnetischer Drehungen in der Nähe der Auslöschungsstellen Aufnahmen in Intervallen von $3'$ macht, erreicht Lowry (71) bei der Bestimmung der R.D. einer Quarzsäule von $\frac{1}{2}$ m Länge infolge der außerordentlich hohen Drehungen ($12\,000$ — $100\,000^\circ$) schon mit Intervallen von 2 — 3° eine Genauigkeit von $0,002^\circ$ pro mm Quarz. Weiterhin ist für die Empfindlichkeit der Methode sehr wichtig, daß die Expositionszeit so gewählt wird, daß die Schwärzungen auf den linearen Teil der Schwärzungskurve fallen. Über- und Unterexpositionen lassen alle feineren Unterschiede verschwinden.

Die besprochenen Formen der photographischen Methoden sind also zweifellos gut geeignet, rasch ein Bild vom Verlauf der R.D. zu geben, erfordern aber für exakte Messungen eine entsprechend größere Anzahl von Aufnahmen, wodurch in diesem Fall ihre Ausführung umständlich wird.

c) Methode von Cotton und Descamps. Um ein schnelleres Meßverfahren zu erreichen, haben Cotton und Descamps (32) ein photographisches Spektropolarimeter konstruiert, mittels dessen man nicht eine begrenzte Anzahl von Aufnahmen für bestimmte feste Werte der Analysatorstellung erhält, sondern für jede Spektrallinie eine kontinuierliche Kurve der Intensitätsänderungen, die durch gleichmäßige Drehung des Analysators hervorgerufen werden (Fig. 10).

Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in Fig. 8. Die Methode ist keine Halbschattenmethode im üblichen Sinne; als Polarisator P_1

dient ein gewöhnliches Glan-Prisma, der Spalt S befindet sich daher in der Brennebene von L_2 . Als Analysator dient das erste Prisma des Spektrographen. Es besteht aus Kalkspat, dessen optische Achse parallel zur brechenden Kante verläuft. Von den beiden entstehenden Spektren wird nur das ordentliche verwendet. P_3 besteht aus Quarz und sein brechender Winkel ist so gewählt, daß die Ablenkung für den Bereich des mittleren Ultraviolett ($3025 \text{ \AA}$) gerade 90° beträgt, wenn beide Prismen die Stellung minimaler Ablenkung haben. Der Quarz-Flußspatachromat F entwirft dann für jede Spektrallinie ein Bild des Spaltes S auf dem Film G . Die Stücke S , P_2 , P_3 und F sind fest auf derselben Platte montiert und werden um die Achse xx gedreht. Dann beschreibt jedes der Bilder auf dem in einer zylindrischen Kassette K liegenden Film einen Kreis senkrecht zur Zeichenebene, der an der Auslöschungsstelle ein Minimum an Intensität besitzt. Man läßt in praxi den beweglichen Teil des Apparates anstatt voller Umdrehungen hin- und hergehende Schwenkungen von etwa 60° ausführen und bringt gleichzeitig oben und unten auf dem Film durch geeignete Belichtung Marken an, deren Abstand einer genau bekannten Drehung entspricht. Man erhält das Drehungsvermögen der Substanz für jede Linie direkt aus der Entfernung des Intensitätsminimums von einer dieser Marken, wenn auf einem zweiten Film die Nullstellung mit den gleichen Marken aufgenommen wird.

Fig. 11 zeigt die Wiedergabe einer Aufnahme, die mit einer etwa 5proz. wässrigen Weinsäure erhalten wurde. Wie man sieht, ist die Methode geeignet, rasch mit einer einzigen Aufnahme ein Bild von dem allgemeinen Charakter der R.D.-Kurve zu geben. Zur genauen Bestimmung der einzelnen Drehungswerte selbst sind dagegen wiederum mehrere Aufnahmen erforderlich wegen der sehr verschiedenen Intensität der einzelnen Linien. Das Minimum der Schwärzung längs jeder Kurve wird am besten mit einem selbstregistrierenden Mikrophotometer bestimmt.

Die Empfindlichkeit dieser Methode ist gegeben durch die Genauigkeit, mit der man das Minimum der Schwärzung bestimmen kann. Sie

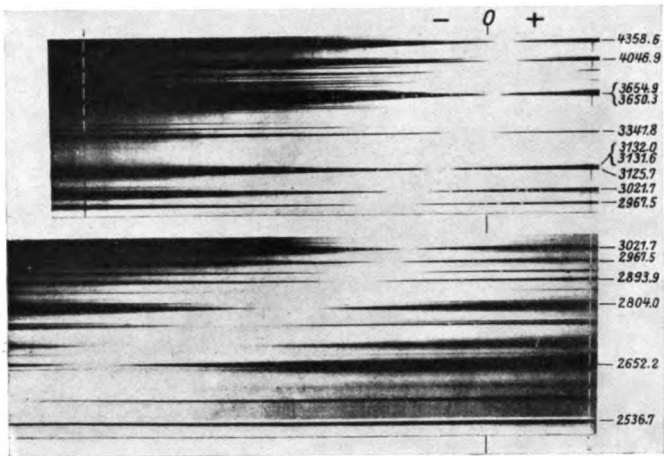


Fig. 11. R. D. der Weinsäure.

ist daher in erster Linie abhängig von der Gleichmäßigkeit des photographischen Materials und läßt sich nicht über die durch Empfindlichkeitschwankungen der Schicht gegebene Grenze hinaus steigern. Die größte äußere Fehlerquelle bildet diffuses Licht, das zur Schleierbildung führen könnte. Die Prismen sind deshalb mit absorbierenden Schirmen umgeben, außerdem geht die Strahlung vom Objektiv F bis zum Film durch einen geschwärzten Tubus, der an der Bewegung teilnimmt und so schmal ist, daß er gerade das Spektrum entwerfen läßt. Wie Descamps (35) angibt, rufen auch geringe Inhomogenitäten in den aus geschmolzenem Quarz bestehenden Verschußplatten der Flüssigkeitsröhren sehr störende Effekte hervor, da sie eine Depolarisation des Lichtes und dadurch ebenfalls „falsches“ Licht verursachen. Für genaue Messungen ist ferner eine sehr konstant brennende Lichtquelle erforderlich, weshalb die Methode zunächst auf die Verwendung des Hg-Bogens beschränkt blieb. Als maximalen Fehler bei der Bestimmung des Drehungswinkels geben die Verfasser $\pm 0,02^\circ$ an. Bezüglich der Einzelheiten im mechanischen Aufbau des Apparats sei auf die Originalliteratur verwiesen.

d) Methode von Bruhat und Pautenier. Schließlich haben Bruhat und Pautenier (26) eine photographische Methode angegeben, die sich von den übrigen prinzipiell darin unterscheidet, daß monochromatisches Licht zur Drehungsmessung verwendet wird. Sie ist daher besonders für Präzisionsmessungen geeignet, erfordert aber andererseits ein sehr zeitraubendes Verfahren, da für jede Spektrallinie eine Anzahl Aufnahmen gemacht und photometriert werden muß.

Die spektrale Reinigung des Lichtes (Hg-Lampe) geschieht durch einen Doppelmonochromator. Im übrigen ist die Anordnung die gleiche

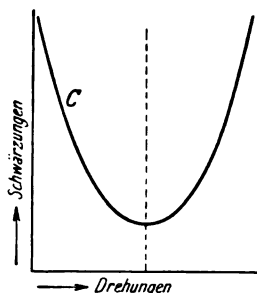


Fig. 12.

wie in Fig. 8, in umgekehrter Reihenfolge, jedoch wird kein Halbschattenprisma benutzt. Das Lichtbündel verläuft praktisch parallel, so daß sich die Verwendung von senkrecht zur Achse geschnittenen Quarzplatten als Verschuß der

Flüssigkeitsröhren ermöglicht. Die letzte Linse entwirft ein Bild der Lichtquelle von etwa $\frac{1}{2}$ mm Durchmesser auf der Platte. Man macht in der Nähe der Auslöschungsstellung eine Reihe von Aufnahmen dieses Bildes mit genau gleicher Belichtungszeit, wobei der Analysator immer um den gleichen Winkel weitergedreht wird. Trägt man dann die im Photometer ermittelten Schwärzungen der einzelnen Bilder auf in Abhängigkeit von den Drehungen des Analysators, so erhält man eine Kurve C (Fig. 12), deren vertikaler Durchmesser die Stelle der Auslöschung angibt¹⁾. Die Lage dieses Durchmessers läßt sich mit Hilfe derjenigen Punkte der Kurve am genauesten bestimmen, die einer normalen Schwärzung der Platte entsprechen und die durch Verlängerung der Belichtungszeit und Verbreiterung des Lichtbündels beliebig nahe an das Minimum verlegt werden können. In diesem Sinne ist die Methode ebenfalls eine Halbschattenmethode, wobei die Differenz zwischen dem wahren Drehwert α und dem Winkel der normalen Schwärzung dem Halbschatten entspricht. Die Verfasser wählen die Belichtungszeiten so (1–5 Minuten), daß die Differenz 10–40' beträgt. Unter diesen Bedingungen läßt sich die Achse der Kurve und damit die Drehung nach ihrer Angabe auf $\frac{1}{10}'$ genau bestimmen. Ein Kriterium für die Genauigkeit der Messung ist die völlige Symmetrie der Kurve C . In den meisten Fällen sind die durch Temperaturschwankungen und Bestimmung der Troglänge hervorgerufenen Fehler bedeutend größer. So verursachen Längenänderungen der Küvetten von 1μ im weiteren Ultraviolett Drehungsunterschiede von mehreren Minuten (27).

C. Lichtelektrische Methode.

Die Messung optischer Drehungen mittels photoelektrischer Zellen ist der Messung mit dem Auge insofern vergleichbar, als es sich hier auch um die Bestimmung momentaner Energiewerte handelt, wobei die Zelle noch gegenüber dem Auge den Vorteil hat, daß sie auf absolute Intensitäten anspricht, während für das Auge die Flächenhelligkeit maßgebend ist. Es wäre daher prinzipiell richtig, sich bei dieser Methode aller der Vorteile zu bedienen (monochromatisches Licht, Halbschattenprismen, Linienspektren usw.),

1) Ein ähnliches Verfahren zur genauen Festlegung der Auslöschungsstellung wird von Lowry und Vernon (78 a) angegeben. Diese tragen das Verhältnis der Schwärzungsintensitäten in den inneren und äußeren Teilen des dreiteiligen Gesichtsfeldes, das in der Auslöschungsstellung 1 betragen muß, auf in Abhängigkeit von den Analysatordrehungen und können so durch Interpolation die Drehung auf $0,005^\circ$ genau bestimmen.

die Drehungsmessungen im sichtbaren Gebiet so überaus exakt auszuführen gestatten, und lediglich die visuelle Beobachtung durch eine Registrierung mittels Photozelle und Elektrometer zu ersetzen. Dieses Prinzip ist bis heute infolge technischer Schwierigkeiten noch nicht restlos durchgeführt worden und daher ist die photoelektrische Methode noch weiterer Entwicklung fähig. Jedoch erreicht die Methode, wie sie von v. Halban und Mayrhofer (49, vgl. auch 46, 48, 50) angegeben und erstmalig zu Messungen benutzt wurde, bereits eine Genauigkeit, die der der photographischen Methoden in keiner Weise nachsteht. Fig. 13 zeigt die Meßanordnung.

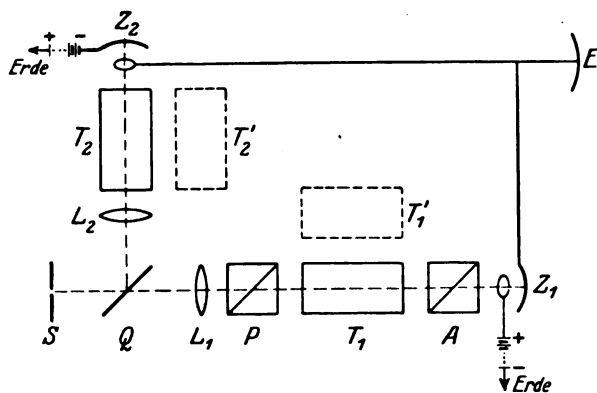


Fig. 13. Meßanordnung zur Drehungsmessung mittels Photozellen.

Aus dem Spalt S eines Monochromators fällt das Licht auf eine unter 45° zur optischen Achse des Apparats geneigte Quarzplatte Q , die einen Teil des Lichtes (etwa 10 Proz.) nach der Seite reflektiert, den übrigen Teil durchläßt. Dadurch erhält man zwei völlig getrennte Lichtbündel von konstantem Intensitätsverhältnis, die durch die Quarzlinsen L_1 und L_2 parallel gemacht werden. Diese Teilung des Lichtwegs hat den Zweck, die Messungen von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle unabhängig zu machen, zu welchem Zweck man die am Ende der beiden Lichtwege entstehenden Photoströme i_1 und i_2 gegeneinander schaltet. Der in der „Meßzelle“ Z_1 entstehende Photostrom wird also durch den Strom der „Kompensationszelle“ Z_2 kompensiert, und zwar wird die Kompensation durch Veränderung der an den Zellen liegenden Spannungen bewirkt. Die Methode stellt also eine Nullmethode dar; das Elektrometer E dient als Nullinstrument. Die Stärke des von den beiden Prismen P und A (Glansche Luftprismen) durchgelassenen Lichtes ist proportional $\cos^2 \alpha$, wenn α das Azimut der Schwingungsebenen beider Prismen bezeichnet. Sie ist am empfindlichsten gegen kleine Änderungen dieses Winkels, wenn dieser 45° beträgt,

da in diesem Fall $\frac{d(\cos^2 \alpha)}{d\alpha}$ ein Maximum ist; man wird daher möglichst in der Nähe dieser Stelle messen, um die Empfindlichkeit der Methode auszunützen.

Der Gang einer Messung ist folgender: Man füllt die beiden gleich langen Tröge T_1 und T_2 mit reinem Lösungsmittel und kompensiert die Photoströme auf Null. Ersetzt man dann das Lösungsmittel in beiden Zweigen durch die Tröge T'_1 und T'_2 mit der aktiven Lösung, so wird die Lichtintensität geändert, und man muß den Analysator so lange nachdrehen, bis wieder Kompensation erreicht ist. Der abgelesene Winkel gibt die Drehung der aktiven Substanz an. Die Tröge T_2 haben den Zweck, die Messung von dem Einfluß der Absorption freizumachen, die sonst ebenfalls eine Änderung in dem Intensitätsverhältnis beider Lichtströme hervorrufen und dadurch eine Drehung vortäuschen würde. In der Apparatur von v. Halban und Mayrhofer wurde der Polarisator P gedreht und der Analysator A stand fest, damit stets Licht gleicher Schwingungsrichtung auf die Zelle falle. Diese Anordnung ist jedoch theoretisch nicht einwandfrei, da das aus Q austretende Licht infolge der Brechungen und Reflexionen innerhalb des Monochromators und der Quarzplatte Q zu erheblichem Teil (linear oder elliptisch) polarisiert ist. Es können deswegen beim Drehen von P bereits ohne die aktive Substanz Intensitätsänderungen eintreten, die ebenfalls als Drehung gemessen werden würden. Daher ist es notwendig, den Polarisator P fest anzuordnen und A zu drehen. Sollte die Abhängigkeit des Photostromes von der Schwingungsrichtung des auftretenden Lichtes stören, so wäre die Zelle Z_1 mit dem Analysator A gemeinsam zu drehen.

Der hauptsächliche Vorteil dieser Methode gegenüber den photographischen Methoden besteht darin, daß sie eine wirkliche Nullmethode darstellt, so daß alle Fehlerquellen fortfallen, die sich aus der bisher niemals gänzlich zu vermeidenden Inkonzanz der Lichtquelle ergeben. Die notwendige Konstanz der an den Zellen liegenden Spannungen läßt sich mit Hilfe guter Akkumulatoren leicht verwirklichen. Die Methode erlaubt ferner eine raschere und weniger umständliche Messung; außerdem ist es möglich, diese ohne größeren Zeitverlust beliebig oft zu wiederholen und durch Mittelbildung zu verfeinern. Schließlich werden alle durch akzidentelle Doppelbrechung oder Unreinheiten der Quarzverschlußplatten auftretenden und bei photographischen Messungen außerordentlich störenden Fehlerquellen durch den sog. „Trogfehler“ eliminiert, den man vor der Messung ermittelt, indem man sämtliche 4 Tröge mit reinem Lösungsmittel füllt

und die durch Vertauschen derselben auftretenden Intensitätsänderungen der Photoströme bestimmt. Dem stehen die Nachteile gegenüber, daß die spektrale Empfindlichkeit der Zellen stark von einer Zelle zur anderen variiert; in Fig. 14 sind

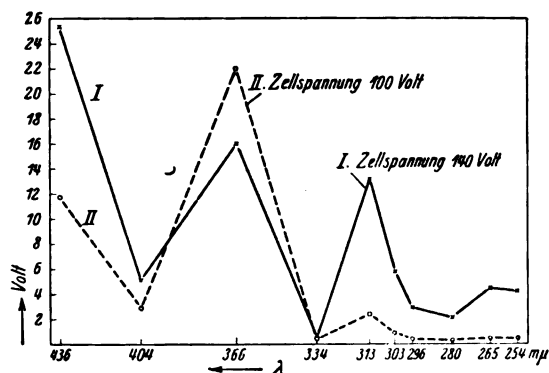


Fig. 14. Vergleich der Lichtempfindlichkeit zweier Photozellen.

die bei gleicher Belichtungsintensität auftretenden Kompensationsspannungen für die Photoströme zweier Kalium-Argon-Zellen für verschiedene Wellenlängen des Hg-Bogens aufgetragen. Da ferner auch die Empfindlichkeit der einzelnen Zelle bei verschiedenen Wellenlängen sehr verschieden ist, so muß auf die Reinheit des monochromatischen Lichtes der größte Wert gelegt werden, was im allgemeinen nur auf Kosten der Intensität geschehen kann, die andererseits für die Empfindlichkeit der Methode sehr wesentlich ist. Da diese jedoch, wie schon erwähnt, noch sehr ausbaufähig ist, so ist zu erwarten, daß sie in Zukunft für exakte Messungen immer mehr an Bedeutung gewinnen wird. —

IV. Literaturverzeichnis.

A. Zusammenfassende Arbeiten.

- 1) H. Großmann u. M. Wreschner, Die anomale Rotationsdispersion. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 1922.
- 2) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl. 1908.
- 3) H. Ley, Polarisation und chemische Konstitution. Handb. d. Physik **20**, 1928.
- 4) H. Rupe, Drehungsvermögen der organischen Verbindungen. Journ. chim. phys. **20**, 87, 1923.
- 5) O. Schönrock, Polarimetrie. Handb. d. Physik **19**, 1928.
- 6) H. Schulz, Polarisation des Lichtes. Handb. d. experim.-Physik **18**, 1928.
- 7) G. Sziwey, Methoden zum Nachweis elliptischer Polarisation. Handb. d. Physik **19**, 1928.
- 8) —, Kristalloptik. Handb. d. Physik **20**, 1928.
- 9) P. Walden, Über das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper, Vortrag. Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **38**, 389, 1905.

- 10) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie 1927.
- 11) K. L. Wolf u. K. F. Herzfeld, Absorption und Dispersion. Handb. d. Physik **20**, 1928.
- 12) R. W. Wood, Physical Optics. New York 1911.

B. Originalarbeiten.

- 13) Arndtsen, Ann. Chim. Phys. **54**, 421, 1858.
- 14) W. T. Astbury, Nature **114**, 122, 1924.
- 15) P. C. Austin u. J. R. Park, Journ. chem. Soc. London **127**, 1926, 1925.
- 16) J. B. Biot, Mem. Acad. Sci. **2**, 41 u. 91, 1817.
- 17) H. B. Biot, Compt. rend. Acad. Sci. **2**, 542, 1836.
- 18) J. B. Biot, Ann. Chim. Phys. **59**, 206, 1860.
- 19) L. Boltzmann, Pogg. Ann. Jubelband. 1874, S. 128.
- 20) A. Borel, Arch. Sci. Physiques nat., Genève (4) **16**, 24, 1903.
- 21) M. Born, Physik. Zeitschr. **16**, 251, 1915.
- 22) —, Ann. Phys. **55**, 177, 1918.
- 22a) — und P. Jordan, „Elementare Quantenmechanik“, § 47. 1929.
- 23) G. Bruhat, Ann. Phys. 9. série **2**, 417, 1915.
- 24) —, Ann. Phys. 9. série **3**, 232, 1915.
- 25) — u. R. Legris, Ann. Phys. 10. série **13**, 5, 1930.
- 26) — u. M. Pauthenier, Compt. rend. Acad. Sci. **182**, 888, 1926.
- 27) — u. M. Pauthenier, Compt. rend. Acad. Sci. **182**, 1024, 1926.
- 28) F. Bürki, Helv. Chim. Acta **7**, 163, 1924.
- 29) —, Helv. Chim. Acta **7**, 759, 1924.
- 30) A. Cotton, Ann. Chim. Phys. 7. série **8**, 347, 1896.
- 31) —, Compt. rend. Acad. Sci. **153**, 245, 1911.
- 32) — u. R. Descamps, Compt. rend. Acad. Sci. **182**, 22, 1926.
- 33) E. Darmon, Ann. de Phys. **10**, 70, 1928; Ann. de Chimie et Phys. 8. série **22**, 247, 1911.
- 34) R. Descamps, Compt. rend. Acad. Sci. **184**, 1543, 1927.
- 35) R. Descamps, Revue d'Optique **5**, 481, 1926.
- 36) P. Drude, Wied. Ann. **48**, 536, 1893.
- 37) —, Lehrbuch der Optik. 2. Aufl., 1906.
- 38) Chr. Fuchtbauer, Physik. Zeitschr. **21**, 322, 1920.
- 39) R. Gans, Zeitschr. f. Physik **27**, 164, 1924.
- 40) —, Ann. d. Physik. **79**, 547, 1926.
- 41) D. Gernez, Ann. de l'Ecole norm. **1**, 1, 1864.
- 42) F. Gray, Phys. Rev. **7**, 462, 1916.
- 43) A. Gumprich, Physik. Zeitschr. **24**, 434, 1923.
- 44) Ph. A. Guye, Compt. rend. Acad. Sci. **110**, 714, 1890.
- 45) A. Hagenbach, Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 570, 1915.
- 46) H. v. Halban u. L. Ebert, Zeitschr. f. Physik **14**, 182, 1923.
- 47) — u. J. Eisenbrand, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **25**, 142, 1928.
- 48) — u. H. Geigel, Zeitschr. f. physik. Chem. **96**, 214, 1920.
- 49) — u. K. Mayrhofer, Dissertation, Würzburg 1924.
- 50) — u. K. Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chem. **100**, 208, 1922.
- 51) F. Hund, Zeitschr. f. Physik **43**, 805, 1927.
- 52) H. Hunter, Journ. chem. Soc. London **125**, 1198, 1924.
- 53) F. M. Jaeger u. H. B. Blumendal, Zeitschr. f. anorg. Chem. **175**, 161, 1928.
- 54) P. Joubin, Ann. Chim. Phys. (6) **16**, 78, 1889.
- 55) W. Kuhn, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1727, 1929.

- 56) —, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **63**, 190, 1930.
 57) —, Zeitschr. f. physik. Chem. B **4**, 14, 1929.
 57a) —, Trans. Farad. Soc. **1930**.
 57b) — u. E. Braun, Zeitschr. f. phys. Chem. B **8**, 281, 1930.
 58) St. Landau, Physik. Zeitschr. **9**, 417, 1908.
 59) L. Landé, Ann. Physik **58**, 225, 1918.
 60) —, Physik. Zeitschr. **19**, 500, 1918.
 61) J. Lifschitz, Zeitschr. f. phys. Chem. **105**, 27, 1923.
 62) —, Zeitschr. f. phys. Chem. **114**, 485, 1925.
 63) G. H. Livens, Philos. Magazine **25**, 817, 1913.
 64) —, Physik. Zeitschr. **15**, 385, 1914.
 65) L. Longchambon, Compt. rend. Acad. Sci. **178**, 951, 1924.
 66) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**, 641, 1880.
 67) T. M. Lowry, Proceed. Roy. Soc. London Serie A, **81**, 472, 1908.
 68) —, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A.) **212**, 261, 1912.
 69) — u. H. H. Abram, Journ. chem. Soc. London **115**, 300, 1919.
 70) — u. P. C. Austin, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A.) **222**, 215, 1922.
 71) — u. W. R. Coode-Adams, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A.) **226**, 391, 1927.
 72) — u. J. O. Cutter, Journ. chem. Soc. London **127**, 604, 1925.
 73) — u. J. O. Cutter u. H. Burgeß, Journ. chem. Soc. London **127**, 1266, 1925.
 74) — u. T. W. Dickson, Trans. Faraday Soc. **10**, 102, 1914.
 75) — u. T. W. Dickson, Journ. chem. Soc. London **108**, 1067, 1913.
 76) — u. T. W. Dickson, Journ. chem. Soc. London **107**, 1173, 1915.
 77) — u. T. W. Dickson, Journ. chem. Soc. London **107**, 1195, 1915.
 77a) — u. G. Owen, Trans. Farad. Soc. **1930**.
 78) T. M. Lowry u. E. M. Richards, Journ. chem. Soc. London **125**, 2511, 1924.
 78a) — u. M. A. Vernon, Proc. Roy. Soc. A **119**, 706, 1928.
 79) — u. E. E. Walker, Nature **113**, 565, 1924.
 80) R. Lucas, Compt. rend. Acad. Sci. **182**, 378, 1926.
 81) R. de Mallemann, Ann. Phys. 10. série **2**, 5, 1924.
 82) —, Philos. Trans. Roy. Soc. London **226**, 413, 1927.
 83) L. Natanson, Journ. Phys. Radium 4. série **8**, 321, 1909.
 83a) P. G. Nutting, Phys. Rev. **17**, 1, 1903.
 84) L. B. Olmstead, Phys. Rev. **35**, 31, 1912.
 85) C. W. Oseen, Ann. Phys. **48**, 1, 1915.
 86) T. S. Patterson, Trans. Faraday Soc. **10**, 113, 1914.
 87) R. H. Pickard u. H. Hunter, Journ. chem. Soc. London **99**, 45, 1911.
 88) —, Journ. chem. Soc. London **123**, 434 u. 1671, 1923.
 89) R. H. Pickard, u. J. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **105**, 830, 1914.
 90) M. Planck, Berl. Ber. 1902, S. 470; 1903, S. 480; 1904, S. 740; 1905, S. 382.
 91) L. Rosenfeld, L. Zeitschr. f. Physik **52**, 161, 1929.
 92) H. Rupe, Liebigs Ann. **420**, 59, 1919.
 93) —, Liebigs Ann. **428**, 188, 1922.
 94) — u. A. Akermann, Liebigs Ann. **420**, 1, 1919.
 95) — u. A. Jäggi, Liebigs Ann. **428**, 164, 1922.
 96) — u. H. Kägi, Liebigs Ann. **420**, 33, 1919.
 97) — u. E. Kambli, Liebigs Ann. **459**, 195, 1927.
 98) — u. E. Kopp, Liebigs Ann. **440**, 215, 1924.
 99) —, A. Krethlow u. K. Langbein, Liebigs Ann. **423**, 324, 1921.
 100) — u. R. Rinderknecht, Liebigs Ann. **442**, 61, 1925.
 101) — u. K. Schäfer, Liebigs Ann. **459**, 190, 1927.
 102) — u. F. Vonaesch, Liebigs Ann. **442**, 74, 1925.
 103) W. C. van Schaik, Arch. Neerland. **17**, 373, 1882.
 104) A. Smirnoff, Helv. Chim. Acta **3**, 177, 1920.
 105) Soret u. Sarasin, Geneva Archives (III) **8**, 1—59, 97—132, 201—229, 1882.
 106) J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik III, S. 262, 1915.
 107) E. Stefan, Wiener Ber. **50**, II, 88, 1864.
 108) G. Szivessy, Zeitschr. f. Physik **53**, 13, 1929.
 109) J. J. Thomson, Philos. Magazine **40**, 713, 1920.
 110) L. Tschugaëff, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2244, 1909.
 111) —, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2023, 1911.
 112) —, Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 469, 1911.
 113) — u. G. Glinin, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2759, 1912.
 114) —, Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 481, 1913.
 115) — u. A. Ogorodnikoff, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 503, 1910.
 116) — u. A. Ogorodnikoff, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 503, 1912.
 117) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 1, 1906.
 118) —, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 62, 1906.
 119) N. Wedeneewa, Ann. Physik **72**, 122, 1923.
 120) F. Weigert u. H. Staude, Zeitschr. f. physik. Chem. **130**, 607, 1927.
 121) — u. E. Elvegård, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 149, 1929.
 122) A. Werner, Helv. Chim. Acta **1**, 5, 1918.
 123) P. Wetterfors, Zeitschr. f. Physik **8**, 229, 1922.
 124) Chr. Winther, Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 188, 1902.
 125) —, Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 337, 1903.
 126) K. L. Wolf, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 39, 1929.
 127) — u. H. Volkmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 139, 1929.
 128) C. E. Wood u. S. D. Nicholas, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1671.

Würzburg, Phys.-chem. Abtlg. des Chem. Inst. der Universität.

(Eingegangen 27. Mai 1930.)

BERICHT ÜBER VORTRÄGE¹⁾ UND DISKUSSIONEN GEHALTEN AN DER VERSAMMLUNG DER FARADAY SOCIETY IN LONDON (25.—26. APRIL 1930).

Besorgt von Egon Bretscher (Zürich).

Dr. G. Temple (Cambridge), Die wellenmechanische Behandlung der optischen Aktivität und der optisch aktiven Moleküle.

Der Autor gibt im ersten Teil seiner Ausführungen eine Darstellung der Untersuchung von Rosenfeld (Zeitschr. f. Physik **43**, 161) und Born-Jordan (Elementare Quantenmechanik, § 47). Ich möchte auf diese Übersicht nicht näher eingehen; dagegen soll im Zusammenhang mit einer Diskussionsbemerkung von Prof. Ewald die Zuordnung der Eigenfunktionen zu den enantiomorphen Formen des Moleküls angegeben werden, wie sie von Temple einerseits und von Hund-Rosenfeld andererseits vorgenommen wurde:

Es möge ein Molekül, bestehend aus vier verschiedenen Atomen vorliegen. Der Abstand des vierten Atomes von der durch die drei andern Atome bestimmten Ebene möge gleich x sein. An den Stellen $x = +a$ und $x = -a$ soll das Potential des vierten Atomes ein Minimum besitzen und an der Stelle $x = 0$ ein Maximum. Im allgemeinen soll es eine gerade Funktion von x sein, d. h. $V(x) = V(-x)$.

Ist $\psi(x)$ eine Lösung der Wellengleichung, so muß $\psi(-x)$ auch eine Lösung derselben sein. Da keine Entartung vorhanden ist, liegt nur die Möglichkeit vor, daß $\psi(x)$ proportional $\psi(-x)$ ist:

$$\begin{aligned}\psi(x) &= A \psi(-x) \\ \psi(-x) &= A \psi(x) \\ A^2 &= 1.\end{aligned}$$

Folglich gibt es zwei Zustände:

$$\begin{aligned}\psi_1(x) &= \psi_1(-x) \\ \psi_2(x) &= -\psi_2(-x)\end{aligned}$$

Temple ordnet nun den beiden optisch aktiven Formen die symmetrische, resp. die antisymmetrische Form der Wellenfunktion zu. Da beide verschiedene Energien darstellen, müßten die beiden enantiomorphen Formen energetisch verschieden sein. Diese Folgerung wird mit den Dubletts in Zusammenhang gebracht, die von Barker im Ammoniakspektrum gefunden wurden. Da nach Dennison nur Übergänge zwi-

schen symmetrischen und antisymmetrischen Energieniveaus statthaft sind, würden diese Prozesse (bei dieser Zuordnung) zu einer Razemisation führen. Es werden daher Argumente angeführt, die nur Übergänge zwischen gleichartigen Zuständen erlauben.

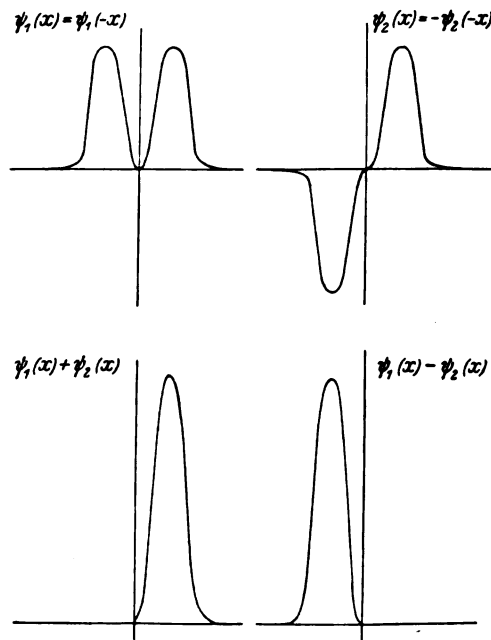
Diese Zuordnung der Wellenfunktionen hat aber zur Folge, daß diese Zustände nicht drehen, weil $|\psi|^2$ stets symmetrisch ist, denn es finden sich ja gleichviele Teilchen der einen Sorte wie der andern vor. Nach Hund-Rosenfeld hat man der aktiven Modifikation (nicht zeitlich stationärer Zustand) die Funktionen:

$$\psi_1(x) + \psi_2(x)$$

und

$$\psi_1(x) - \psi_2(x)$$

zuzuordnen, d. h. nur die Überlagerung der beiden Eigenfunktionen mit dem $+$ oder $-$ Vor-



zeichen führt zu Links- oder Rechtsmolekülen. Zur Veranschaulichung füge ich noch die bildliche Darstellung der einzelnen Eigenfunktion sowie ihre überlagerten Kurven bei.

¹⁾ Der letzte Vortrag von Joseph Kenyon und Henry Philips wurde hier nicht berücksichtigt, wegen seiner rein chemischen Problemstellung.

Prof. René de Mallemann (Nancy), Molekulare Theorien und optische Aktivität.

Die klassischen analytischen Theorien, die etwa durch Hinzufügen der Rotation eines Parameters dem natürlichen optischen Drehvermögen angepaßt wurden, leiden alle daran, daß die formal eingeführten Größen nicht ändern direkt beobachtbaren optischen Konstanten zugeordnet werden können. Daher war es unmöglich, von letzteren ausgehend, die Drehung eines Körpers zum Voraus zu berechnen. Das ist auch nicht erstaunlich, denn man hat dazu zweifelsohne die Feinstruktur der Medien zu berücksichtigen.

Eine Molekel möge unter dem Einfluß einer einfallenden Lichtquelle ($\mathfrak{h} = A \cdot e^{i\omega t}$) die Polarisation $\mathfrak{p}$ erfahren. Die angreifende Feldstärke ist dann gleich der Summe der äußeren Feldstärke und des intermolekularen oder interatomaren Feldes.

Wenn O, x, y, z , ein in bezug auf das Medium festgelegtes Koordinatensystem darstellt, so kann die Polarisation $\mathfrak{p}$ der k -ten Partikel als Tensor ausgedrückt werden, dessen Komponenten $\mathfrak{p}_{x(k)}$ lineare und homogene Funktionen der Komponenten des äußeren Feldes $\mathfrak{h}$ sind. Die neun Koeffizienten des Tensors bestimmen die elektrooptischen Suszeptibilitäten der Partikel und hängen ab:

1. Von der individuellen Suszeptibilität der Partikel k und aller umgebenden Teilchen;
2. von der relativen Lage der Teilchen und deren Lage gegen ein bestimmtes Koordinatensystem.

Das Moment $\mathfrak{p}_{(k)}$ kann nun immer zerlegt werden in zwei Komponenten: $\mathfrak{p}_{1(k)}$ und eine zweite $\mathfrak{p}_{2(k)}$, die als Vektorprodukt $[\mathfrak{d}_{(k)}\mathfrak{h}]$ definiert ist, wobei $\mathfrak{d}_{(k)}$ eine Funktion der Koeffizienten des ursprünglichen Tensors ist. $\mathfrak{d}_k$ mißt die Rotation des Momentes k , das hervorgerufen würde durch das interatomare Feld der übrigen Momente im äußeren Felde $\mathfrak{h} = 1$ und soll Rotationssuszeptibilität des k -ten Teilchens genannt werden.

Die Polarisation $\mathfrak{P}$ eines Volumelementes ist gleich:

$$\Sigma \mathfrak{p}_{(k)} = \Sigma \mathfrak{p}_{1(k)} + \Sigma \mathfrak{p}_{2(k)}.$$

$\mathfrak{P}$ ist dann eine Tensorfunktion des Feldes $\mathfrak{h}$ dessen neun Koeffizienten $k_{xx}, k_{yy}, \dots, k_{yz}$ die Suszeptibilität des Volumelementes bestimmen. Wenn $\mathfrak{P}$ als Funktion der spezifischen Eigenschaften der Teilchen und deren Lage berechnet worden ist, hat man eine Größe, die sich direkt an experimentell beobachtbare Phänomene anschließt.

Bevor wir die Berechnungsweise von $\mathfrak{P}$ angeben, möchte ich noch auf einige allgemeine

Resultate hinweisen: Die resultierende $\Sigma \mathfrak{d}_{(k)}$ des Vektors $\mathfrak{d}$ ist stets genau Null, woraus folgt, daß $\Sigma \mathfrak{p}_{(k)} \equiv 0$ wird, falls $\mathfrak{h}$ homogen ist. Im statischen Feld messen die k_{xx}, k_{yy}, k_{zz} die Dielektrizitätskonstante des Mediums.

Das elektromagnetische Feld

$$(\mathfrak{h} = A e^{i(\omega t + k)(\alpha x + \beta y + \gamma z)},$$

das die optischen Phänomene bestimmt, kann aber nicht mehr als homogen betrachtet werden innerhalb des Raumes, in dem die Partikel liegen, und daher kann für ein solches Volumen $\Sigma \mathfrak{p}_k \neq 0$ werden. — Durch Entwicklung des Feldes nach den Koordinaten erhält man für das Moment: $i k \Sigma \mathfrak{p}_{(k)} (\alpha x_i + \beta y_i + \gamma z_i)$ α, β, γ sind die Richtungskos. der Wellennormalen. Aus obigem folgt, daß der Drehungsbeitrag sich auf die Summe beschränkt:

$$\begin{aligned} i k \sum_{k,i} \mathfrak{p}_{2(k)} (\alpha(x_k - x_i) + \beta(y_k - y_i) + \gamma(z_k - z_i)) \\ = i k \sum_{k,i} \mathfrak{p}_{2(k)} N_{ki} = i k \sum_{k,i} [\mathfrak{d}_{(k)} \mathfrak{h}] N_{ki} \\ = i k \sum_{k,i} [\mathfrak{d}_{(k)} N_{(k)} \mathfrak{h}] = i k \left[\sum_{k,i} \mathfrak{d}_{ki} N_{ki} \mathfrak{h} \right], \end{aligned}$$

wobei N_{ki} gleich der Projektion des Abstandes zweier Atome auf die Wellennormale ist. Die Rotationssuszeptibilität des Volumelementes wird daher gemessen durch $\mathfrak{R} = \Sigma \mathfrak{d}_{ki} N_{ki}$; $\mathfrak{R}$ werde Rotationsvektor genannt. Er hängt von denselben Werten wie $\mathfrak{d}_{ki}$ ab, aber überdies noch von der Richtung der Wellennormalen.

Die Komponenten von $\mathfrak{R}$ sind lineare und homogene Funktionen von α, β, γ deren neun Tensorkoeffizienten durch die Größen

$$\begin{aligned} D_{xx} &= \Sigma d_{x(k)} (x_k - x_i) \\ D_{xy} &= \Sigma d_{x(k)} (y_k - y_i) \\ D_{yy} &= \dots \\ &\vdots \end{aligned}$$

dargestellt werden. Obgleich $\Sigma \mathfrak{d}_{ki} = 0$, brauchen die Koeffizienten D nicht zu verschwinden. Man kann leicht durch Rechnung zeigen, daß $D_{xx} = D_{xy} = \dots = 0$, wenn das Polyeder, aus dem das Molekül aufgebaut ist, mindestens eine Symmetrieebene besitzt. In diesem Falle verschwindet die Rotationspolarisation $\Sigma \mathfrak{p}_{2(k)}$ vollständig.

Durch geeignete Wahl der Koordinatenachsen läßt sich der Rotationstensor auf seine Hauptkomponenten D_{xx}, D_{yy}, D_{zz} zurückführen, die die optische Aktivität irgendeines anisotropen oder isotropen Mediums (dann $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz} = R$) bestimmen. Wir wollen D als Dissymmetrien des Mediums bezeichnen. Der Rotationstensor $\mathfrak{q}$ ist dann gleich der Projektion des Rotationsvektors

$\Re$ auf die Wellennormale:

$$\varrho = D_{xx}\alpha^2 + D_{yy}\beta^2 + D_{zz}\gamma^2.$$

Nun haben wir zu untersuchen, wie ϱ mit den experimentellen Größen, speziell dem Drehvermögen zusammenhängt. Die Polarisation $\mathfrak{P}$ kann stets als Summe der Form $N \Delta v \sum \mathfrak{p}_{(k)}$ aufgefaßt werden, wobei N die Zahl der Homogenitätselemente pro cm^3 beträgt. Mit Hilfe der Maxwell-Lorentzischen Gleichung berechnet man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Medium als Funktion der Teilchenparameter, und der Orientierung der Partikel. (Comptes rendus **188**, 705, 1929.)

Zunächst soll gezeigt werden, wie der Tensor ϱ zu berechnen ist. Es liege ein System von Atomen, Molekülen oder Radikalen als Einheit vor. Die Summe der Momente der Valenzelektronen gibt uns die mittlere Suszeptibilität an und damit eine Größe, die im engsten Zusammenhang mit dem Brechungsvermögen steht.

Das Moment $\mathfrak{p}_{(k)}$ einer Partikel ist eine lineare Funktion der Momente $\mathfrak{p}_{(i)}$ der übrigen Teilchen. Die Zahl n der Teilchen die von merklichem Einfluß auf $\mathfrak{p}_{(k)}$ sind, hängt vom physikalischen Zustand des Körpers und der dem System eigentümlichen Struktur ab. Die strenge Berechnung der Polarisation $\mathfrak{P}$ würde daher die Lösung von $3n$ linearen Gleichungen erfordern; sobald aber n groß wird, ist dieser Weg praktisch ungangbar und daher muß eine Näherungsmethode benutzt werden. Dies ist deshalb möglich, weil der gegenseitige Einfluß der Teilchen mit der Entfernung rascher abnimmt als die Teilchenzahl zunimmt.

Für die vorliegende Untersuchung beschränken wir uns auf den für die Drehung in Frage kommenden Anteil $\mathfrak{P}_2$ der Polarisation ($\mathfrak{P}_1$ bestimmt die Brechung; die gleiche Methode kann zur Bestimmung des Faktors des inneren Feldes benutzt werden. (Comptes rendus **187**, 536, 1928.)

Als Spezialfall wollen wir eine Molekel betrachten, die aus 4 verschiedenen, individuell-isotropen Atomen besteht. Man kann ohne Rechnung erkennen, welche Form die Terme besitzen, die die Rotation bestimmen. In der Entwicklung der Polarisation wird der erste Term der asymmetrischen Gruppe von der Form sein:

$$A_p A_q A_r A_s \cdot F$$

wobei die A die Suszeptibilitäten der verschiedenen Atome darstellen und F ein Strukturfaktor, der von den Abständen abhängt, und von der Größenordnung r^{-8} ist. Symbolisch können wir die Entwicklung so schreiben:

$$\mathfrak{P}_2 = A^{(4)} r^{(-8)} + \dots A^{(p+1)} r^{(-3p+1)} + \dots (p \leq 3).$$

In erster Annäherung wird das Drehvermögen

also gemessen durch die Summe der Produkte der Atomrefraktivitäten, deren jedes Glied mit einem Strukturfaktor multipliziert wird, d. h. das Drehvermögen ist angenähert gleich der Summe der Drehungsbeiträge jeder Tetraederkombination.

Als konkretes Beispiel wurde die optische Aktivität von Chlorbromjodmethan CHClBrY berechnet (Comptes rendus **181**, 298, 1925) indem für r die Atomdurchmesser von Bragg benutzt wurden. Diese Berechnungen sind recht kompliziert wegen der differentiellen Form des Strukturfaktors. Es ergibt sich eine Drehung von etwa 10° pro dm der flüssigen Substanz. Das ist aber etwa die Größenordnung, die man von einem solchen Körper erwarten könnte.

Es ist noch nicht möglich, diese Berechnungsweise auf heute bekannte aktive Moleküle auszuweiten, weil man dazu die genauen Atomdistanzen und Winkel kennen muß. Es liegt daher näher, in die Gleichungen Größen einzuführen, die uns besser zugänglich sind. Zu diesem Zwecke wollen wir uns an Stelle von einzelnen Atomen Gruppen von solchen denken (Radikale), wobei wir nun nicht mehr annehmen dürfen, daß diese individuell genommen isotrop sind; die Anisotropie derselben können wir aber aus der Lichtzerstreuung oder dem Kerreffekt erfahren. In diesem Falle genügen schon zwei Teilchen, damit optische Aktivität auftritt. Sie mögen so orientiert sein, daß die eine Hauptebene des optischen Ellipsoides mit einer Hauptebene des zweiten Teilchens parallel ist, (Distanz: l), während die andern Ebenen den Winkel α einschließen mögen. Für eine Flüssigkeit von solchen Modellen berechnet sich dann:

$$[\varrho]_M = \frac{2\pi^3 N}{\lambda^2} \cdot \frac{B_1 B_2}{l^2} \sin 2\alpha$$

N : Avogadro'sche Zahl; B : Anisotropie;
 λ : Wellenlänge.

Falls eine Symmetrieebene das eine Teilchen in das andere überführt ($\alpha = \frac{\pi}{2}$ oder π), verschwindet ϱ .

Eine Berechnung der optischen Aktivität von Quarz, die auf Messungen der elektrischen Doppelbrechung (ausgeführt von Ny Tsé Zé) und den experimentell bekannten Strukturparametern beruht, ergab für die grüne Hg-Linie 30° Drehung pro Millimeter, ein Wert, der nur sehr wenig vom experimentell beobachteten abweicht.

Dr. Werner Kuhn (Heidelberg), Die physikalische Deutung des optischen Drehvermögens.

Das optische Drehvermögen ist, wie Fresnel gezeigt hat, als zirkuläre Doppelbrechung zu betrachten. Die Drehung γ pro Zentimeter beträgt für die Wellenlänge λ , wenn n_e und n_r die Brechungsindizes für links und rechts polarisiertes Licht bedeuten:

$$\gamma = \frac{\pi}{\lambda_{\text{vac}}} (n_e - n_r).$$

Einer Drehung von 10^0 pro Zentimeter entspricht somit ein Unterschied der Brechungsexponenten: $n_e - n_r \sim 3,10^{-6}$ für gelbes Licht. Das Drehvermögen beruht daher auf einer sehr kleinen Störung der gewöhnlichen Refraktion und ist bestimmt durch die Beiträge der verschiedenen Absorptionsbanden.

Das Drehvermögen hervorgebracht durch eine intermolekulare Störung. Von zwei Oszillatoren möge der eine nur in der X -, der andere nur in der Y -Richtung schwingungsfähig sein. Die Lage des ersten falle mit dem Koordinatenursprung zusammen, der andere sei um die Länge d auf der Z -Achse verschoben gedacht. Die beiden Oszillatoren seien gekoppelt und ihre potentielle Energie bei den Verrückungen X_1 und Y_2 betrage:

$$U = \frac{k_1}{2} X_1^2 + k_{12} X_1 Y_1 + \frac{k_2}{2} Y_2^2, \quad (1)$$

so daß die auf einen Resonator wirkende Kraft sich ergibt zu:

$$\mathfrak{R}_{X_1} = -k_1 X_1 - k_{12} Y_2.$$

Die Bewegung von 1 wird gegeben durch

$$(X)_{\dot{z}_1} = a \cos 2\pi \nu_1 t.$$

Die davon herrührende, auf Teilchen 2 wirkende Kopplungskraft beträgt

$$\mathfrak{R}_y = -k_{12}(X) = -k_{12} a \cos 2\pi \nu_1 t$$

und die erzwungene Schwingung desselben wird:

$$(Y_2)_{\dot{z}_1} = -\frac{1}{4\pi^2 m_2} \frac{k_{12} a \cos 2\pi \nu_1 t}{\nu_2^2 - \nu_1^2}. \quad (2)$$

Für Oszillator 1 gilt die analoge Beziehung:

$$(X_1)_{\dot{z}_1} = -\frac{1}{4\pi^2 m_1} \frac{k_{12} b \cos 2\pi \nu_2 t}{\nu_1^2 - \nu_2^2}.$$

Es möge nun ein rechtszirkularer Lichtstrahl

$$\mathfrak{E}'_{x,z=0} = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi \nu t, \quad \mathfrak{E}'_{y,z=0} = -\mathfrak{E}_0 \sin 2\pi \nu t$$

(für den Ursprung des XYZ Systems und sich in der Richtung der positiven Z -Achse bewegend) auf die beiden gekoppelten Oszillatoren ein-

wirken; der Abstand der beiden möge speziell zu $d = \frac{\lambda}{4}$ angenommen werden.

Die Arbeit die pro Sekunde an beiden Oszillatoren geleistet wird, beläuft sich auf:

$$A'_{\dot{z}_1} = t_0 \cos 2\pi \nu t [e_1 (\dot{X}_1)_{\dot{z}_1} + e_2 (\dot{Y}_2)_{\dot{z}_1}], \quad (3)$$

da $\mathfrak{E}'_{y,z=d} = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi \nu t$ wegen der Lage des Teilchens 2 ($d = \frac{\lambda}{4}$) eine Phasendifferenz von $\frac{\pi}{2}$ besitzt.

Für einen linkszirkular polarisierten Lichtstrahl wird die geleistete Arbeit:

$$A''_{\dot{z}_1} = t_0 \cos 2\pi \nu t [e_1 (\dot{X}_1)_{\dot{z}_1} - e_2 (\dot{Y}_2)_{\dot{z}_1}]. \quad (4)$$

Man sieht daraus, daß die vom Licht am Modell geleistete Arbeit verschieden ist für rechts und links zirkular polarisiertes Licht. Die Schwingungsamplituden werden daher für die beiden Lichtarten verschieden sein und damit auch die entsprechenden Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten (Zirkulardichroismus).

Aus diesen modellhaften Betrachtungen kann man ersehen, daß ein Molekül optisch aktiv wird, wenn die einer Absorptionsbande entsprechende Schwingung in andern Teilen des Systems Komponenten besitzt, von denen mindestens zwei nicht parallel sind.

Vorzeichen der Beiträge der verschiedenen Absorptionsbanden. Summenregel. Eine Berechnung zeigt, daß der Beitrag der Absorptionsbande ξ_1 (Eigenfrequenz λ_1) zur Drehung sich ergibt zu:

$$|\Phi|_{\dot{z}_1} = \frac{\lambda^2 - \lambda_1^2}{(\lambda_1^2 - \lambda^2)^2 + \lambda_1^2 \lambda^2} \lambda_1^2 \cdot a_1 \quad (5)$$

$$\text{Halbwertsbreite } \nu' = \frac{c}{\lambda_1^2} \lambda_1'.$$

Für große Entfernung von der Absorptionsbande wird:

$$|\Phi|_{\dot{z}_1} = \frac{a_1 \lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \quad (6)$$

$$(n_e - n_r)_{\dot{z}_1} = a_1 \frac{\nu}{\nu_1^2 - \nu^2} \quad (6a)$$

und für alle an der Drehung mitwirkenden Banden:

$$\Phi = \sum_i \frac{a_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} = \sum_i \frac{a_i \nu^2}{\nu_i^2 - \nu^2}. \quad (7)$$

Die Größen a_i können verschiedene Werte und Vorzeichen besitzen, sind aber nicht unabhängig voneinander. Es kann nämlich gezeigt werden, (Zeitschr. f. phys. Chem. 4B, 31), daß

$$\sum_i a_i = 0 \quad (7a)$$

ist.

Aus dieser Bedingung und der Dispersionsformel folgt, daß das Drehvermögen an beiden Enden des Spektrums verschwindet.

Starke und schwache Absorptionsbanden; ihre optische Aktivität, der Anisotropiefaktor. Es soll untersucht werden, wie die Stärke einer Bande mit dem Beitrag zusammenhängt, den sie zur Rotation beisteuert. Die Intensität einer Bande wird gegeben durch den f -Wert (nur für Gase):

$$\int \epsilon_\nu d\nu = Nf \cdot \frac{\pi e^2}{m \cdot c} \quad (8)$$

(für Flüssigkeiten tritt auf der rechten Seite der Faktor $\left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2$ hinzu). ϵ_ν ist der Absorptionskoeffizient für die Frequenz ν . Der Beitrag derselben Bande zur gewöhnlichen Brechung trägt:

$$(n - 1)_{\xi_1} = \frac{Ne^2}{2\pi m} \frac{f_1}{\nu_1^2 - \nu^2} \quad (9)$$

Vergleicht man den Beitrag einer Bande zur gewöhnlichen Brechung mit jenem zur zirkularen Doppelbrechung, so erhält man statt (6a):

$$n_e - n_r = \frac{Ne^2}{2\pi m} \frac{f_1 g_1}{\nu_1^2 - \nu^2} \frac{\nu}{\nu_1} \quad (10)$$

und daraus:

$$\frac{(n_e - n_r)_{\xi_1}}{(n - 1)_{\xi_1}} = \frac{\nu}{\nu_1} g_1, \quad (11)$$

wobei g_1 als neue Konstante an Stelle von a_1 entsteht. Indem wir den Einfluß von $\frac{\nu}{\nu_1}$ vernachlässigen, erhalten wir:

$$\frac{n_e - n_r}{(n - 1)} = g_1. \quad (11a)$$

Die Größe g_1 möge Anisotropiefaktor der betreffenden Bande genannt werden, und es läßt sich zeigen (l. c.), daß derselbe gleich ist

$$g_1 = \frac{(\epsilon_e - \epsilon_r)_{\xi_1}}{(\epsilon)_{\xi_1}}. \quad (12)$$

Multipliziert man den Brechungsbeitrag einer Bande mit g , so erhält man deren Beitrag zum optischen Drehvermögen. Der Anisotropiefaktor hat für schwache Banden ($f = 10^{-3}$) etwa den Wert 10^{-2} , während er für starke auf 10^{-3} bis 10^{-5} sinkt.

Bedeutung des Anisotropiefaktors vom Standpunkte des Molekülmodelles.

Die Arbeit, die vom rechtszirkularen und vom linkszirkularen Strahl pro Sekunde am Oszillator

2 geleistet wird, war

$$(A^o) = t_0 \cos 2\pi \nu t [e_1(\dot{X}_1)_{\xi_1} - e_2(\dot{Y}_2)_{\xi_1}]$$

$$(A^r) = t_0 \cos 2\pi \nu t [e_1(\dot{X}_1)_{\xi_1} (Y_2)_{\xi_1}].$$

Den maximalen Unterschied erhalten wir, wenn:

$$e_1(\dot{X}_1)_{\xi_1} = e_2(\dot{Y}_2)_{\xi_1}$$

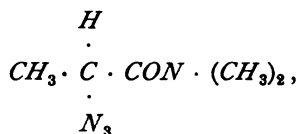
ist. Da aber $(\dot{X}_1)_{\xi_1}$ als klein vorausgesetzt wurde gegen $(\dot{Y}_2)_{\xi_1}$, muß e_1 groß und e_2 klein sein. Führt man an Stelle von e_2 und m_2 die f -Werte (Oszillatorstärke) ein, so kann man auch schreiben:

$$\frac{e_2^2}{m_2} = f_1 \frac{e^2}{m}.$$

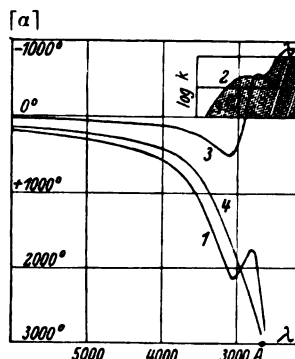
Daraus ersieht man, daß ein schwaches Absorptionsband sogar schwach gekoppelt mit einem starken einen hohen Anisotropiefaktor besitzen kann. Aus (10), (7a), (6a) ersehen wir, daß g für eine starke Bande (f groß) stets klein sein wird, denn:

$$g_1 = -\frac{\nu_1}{\nu_2} \frac{f_2}{f_1} g_2.$$

Ein Beispiel: Betrachtet man die Drehung des α -Azidopropionsäuredimethylamides



so bemerkt man die Anomalität der Drehung bei 2900 Å, herrührend von einer schwachen (etwa 10^{-4} ten Teil der Gesamtabsorption darstellenden) Absorptionsbande, die von der N_3 -Gruppe herrührt. Kurve 3 stellt den Drehbeitrag dieser N_3 -Bande dar, (berechnet nach 5), und 4 die Differenz zwischen 1 und 3. Das Wegfallen jeder Anomalie (Kurve 4) bei $\lambda = 2900 \text{ Å}$ beweist die Zugehörigkeit



Rotation und Dispersion von Azidopropionsäuredimethylamide in Ätherlösung.

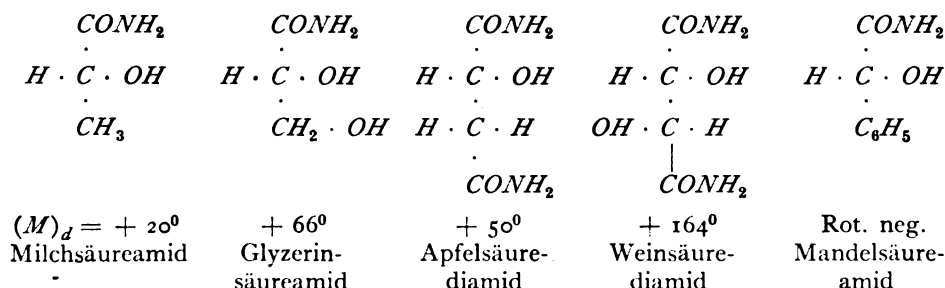
1. Drehung.
2. Logarithmus des Absorptionskoeffizienten.
3. Drehbeitrag des N_3 Absorptionsbandes.
4. Differenz der Kurven 1 und 3.

dieser Stelle zur N_3 -Gruppe. Die vorgehend ausgesprochenen theoretischen Schlüsse, daß ein schwaches Absorptionsband viel zur Drehung beiträgt, wird bestätigt durch den hohen Anisotropiekoeffizienten ($g \sim 2.10^{-2}$). Ferner besitzen die a -Koeffizienten (siehe Dispersionsformel) der N_3 - und der folgenden Bande (wahrscheinlich $CON(CH_3)_2$) gleiches Vorzeichen, so daß die beiden Schwingungen nicht miteinander gekoppelt sein können. Die Anisotropie der N_3 -Bande wird daher von der Kopplung mit den im Schumanngebiet liegenden starken Absorptionsstellen herrühren.

Die Beziehungen zwischen Drehvermögen und chemischer Konstitution. An dem einfachen eingangs behandelten Modell wurde ersichtlich, daß durch einen benachbarten Oszillator eine Anisotropie einer Bande induziert werden kann.

Auf der andern Seite beeinflusst ein Substituent oder sein Absorptionsband das Drehvermögen, indem er Anisotropie von Banden erzeugt, die von benachbarten Substituenten herrühren. Diesen Vorgang wollen wir vizinale Funktion des Substituenten nennen.

Da die induzierten Anisotropien und vizinalen Funktionen nicht voneinander unabhängig sind ($\sum a_i = 0$), und wir überdies wissen, daß sogar schwache Absorptionsbanden hohe induzierte Anisotropie haben können, ist es in vielen Fällen



In den ersten vier Verbindungen, ist die Rotation bestimmt durch die langwelligste der ultravioletten Absorptionsbanden, die der $CONH_2$ -Gruppe zukommen muß. Sowie aber ein Benzolring, also ein System von Doppelbindungen an das asym-

möglich, das Drehvermögen abzuschätzen, wenn wir uns von der Anisotropie der dem Sichtbaren am nächsten liegenden ultravioletten Bande Kenntnis verschaffen. Die Banden im tiefen Ultraviolett spielen keine bedeutende Rolle, weil Φ

proportional mit $\frac{a_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$ ist und überdies die Vorzeichen von a_i wechseln, so daß sich die einzelnen Terme beinahe aufheben. Man kann daher annehmen, daß das erste Band praktisch die Rotation bestimmt.

Falls neben einem Substituenten, der im nahen Ultraviolett absorbiert, noch solche vorkommen, deren Eigenfrequenzen erst bei höheren Schwingungszahlen ($CH_3, H \dots$) liegen, können wir uns auf die induzierte Anisotropie dieses Absorptionsbandes beschränken. Wir finden so die Gesetze, nach denen die totalen vizinalen Funktionen der nicht absorbierenden Substituenten von ihrer Anordnung und Größe abhängen. Von diesem Standpunkte aus wurde kürzlich das Drehver-

mögen der sekundären Karbinole $H \cdot \dot{C} \cdot OH$ $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2 \end{array}$

studiert.

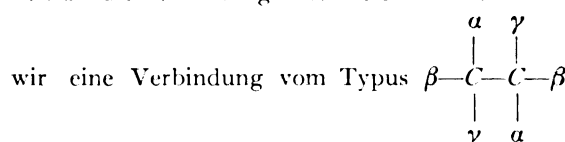
Als Beispiel, wie sich etwa die empirische Regel von Hudson von diesem Standpunkte aus erklären läßt, betrachten wir die folgenden Verbindungen, denen stets d -Konfiguration zugeschrieben wird:

metrische C -Atom gebunden wird, ändert die Drehung ihr Vorzeichen, weil die Mandelsäure ein (dem Phenylrest zukommendes) starkes Absorptionsband im nahen Ultraviolett besitzt.

Dr. K. L. Wolf (Karlsruhe), Das Prinzip der freien Drehbarkeit von optisch-aktiven Molekülen.

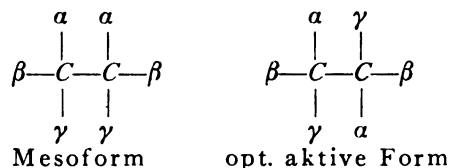
Während die beiden Voraussetzungen der Stereochemie: die Konstanz der Abstände gleichartiger Atomkombinationen und jene der Valenzwinkel in erster Annäherung einigermaßen sichergestellt sind, besteht in vielen Fällen noch Unklarheit über die dritte Annahme der freien Drehbar-

keit um die Verbindungslinie zweier Atome. Wenn



vor uns haben, so können nach der klassischen Stereochemie die beiden Molekülhälften entweder sich frei um die $C-C$ -Bindung drehen, oder es

bestehen einige (voneinander nicht sehr verschiedene) Lagen minimaler potentieller Energie, die durch so niedrige Energieberge voneinander getrennt sind, daß bei gewöhnlicher Temperatur eine ständige Umwandlung der einen Modifikation in die andere vor sich geht. Im ersten Falle müßten die Mesoform des Moleküls (α) und die beiden aktiven Formen das gleiche elektrische Moment besitzen.



Sind jedoch einige (bei den verschiedenen Molekülen verschiedene) bevorzugte Konfigurationen möglich, so muß das elektrische Moment wohl für die d - und l -Form gleich, aber verschieden von der Mesoform sein. Tatsächlich hat sich ergeben bei 22° für:

aktiven Weinsäureester:

$$\mu = 3,12 \pm 0,025 \cdot 10^{-18} \text{ e. st. E.}$$

Meso-weinsäureester:

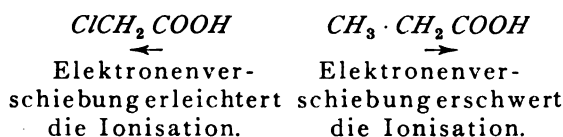
$$\mu = 3,66 \pm 0,03 \cdot 10^{-18} \text{ e. st. E.}$$

Es steht zu erwarten, daß bei genügend hoher Temperatur sich die beiden Momente einer gemeinsamen Grenze nähern werden. Messungen bei 12 und 38° zeigen, daß das Moment von 3,09 auf 3,16 für den d -Ester und von 3,66 auf 3,69 für den Mesoester steigt.

Dr. H. G. Rule (Edinburgh), Die Einwirkung polarer Substituenden auf das optische Drehvermögen organischer Verbindungen.

Durch das Studium der Dissoziationskonstanten (k) von Säuren und Basen, der chemischen Reaktionsfähigkeit, dem elektrischen Moment μ und andern Phänomenen kommt man dazu, von einer Elektronenverschiebung bei Einführung von Substituenden zu sprechen, etwa nach folgendem

Schema:



Es war daher anzunehmen, daß ähnliche reguläre Einflüsse sich auch auf dem Gebiet der optischen Aktivität bemerkbar machen werden (ähnliche Resultate schon bei Betti, Gazz. Chim. Ital. **53**, 424, 1923). Im folgenden finden sich zusammengestellt die elektrischen Gruppenmomente, die Dissoziationskonstanten der monosubstituierten Essigsäuren XCH_2COOH , deren Menthyl- und Oktylester optisch untersucht wurden.

Der Einfluß der Substituenden auf die Drehung der Ester wird dargestellt durch die Reihe: $I > Br > Cl > C_2H_5 > OCH_3 > H$. Wenig kann über den Lösungsmiteleinfluß auf die Rotation gesagt werden, als daß er die Rotation so stark herabdrückt, daß gelegentlich selbst Vorzeichenwechsel eintritt. Nur in dem Falle, daß man Lösungsmittel vom Typus C_6H_5X benutzt, verläuft die Depression des Drehvermögens in Abhängigkeit von N in folgender Weise:

$$I > Br > Cl > OC_2H_5 > H > CH_3.$$

Entsprechende Einflüsse, wie sie in Tabelle I dargestellt sind, können der nachstehenden Zusammenfassung über die Drehungen der homogenen Äther entnommen werden:

Ersetzt man im Molekül des Methylchlorides sukzessive die Wasserstoffatome durch Phenylreste, so steigt die Ionisierbarkeit, so daß das Triphenylchlormethan in gewissen Lösungsmitteln bereits merklich dissoziiert. Dies kann durch eine Verschiebung der Elektronen, hervorgerufen durch die C_6H_5 -Reste, in der Richtung des Cl -Atomes, gedeutet werden. Folgerichtig müßte man annehmen, daß die Triphenylessigsäure eine sehr schwache Säure ist, was in der Tat zutrifft.

Für die optische Aktivität heißt das Folgende: Wir haben oben gesehen, daß eine Elektro-

Tabelle I.

X	$\mu \cdot 10^{18}$	k	l -Menthylester [M] _D	l -Oktylester [M] _D
$N(CH_3)_2$	+ 1,4 e. s. F.	$1,3 \cdot 10^{-10}$	— 156,9°	—
H	—	$1,8 \cdot 10^{-6}$	— 157,3°	— 11,8°
CH	+ 0,4	$1,4 \cdot 10^{-6}$	— 160,2°	— 13,0°
$COOH$	— 0,9	$160 \cdot 10^{-6}$	— 160,2°	—
OC_2H_5	—	$23 \cdot 10^{-6}$	— 160,6°	—
OCH_3	— 1,2	$33 \cdot 10^{-6}$	— 165°	— 16,3°
OH	— 1,7	$15 \cdot 10^{-6}$	— 165° (bei 94° C)	—
Br	— 1,5	$138 \cdot 10^{-6}$	— 169°	— 28,8°
Cl	— 1,5	$155 \cdot 10^{-6}$	— 171°	— 17,9°
CN	— 3,8	$370 \cdot 10^{-6}$	— 174°	—

Tabelle II.

l-Menthyläther ($C_{10}H_{19}O \cdot CH_2X$) im homogenen Zustand untersucht.

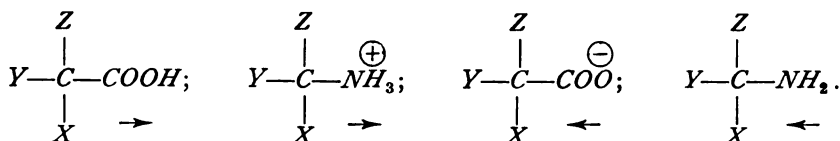
<i>X</i>	<i>H</i>	CH_3	C_2H_5	$CH_2:CH:CH_2$	C_6H_5	$COOC_3H_7$	<i>Cl</i>
$(M)_D$ <i>k</i> für XCH_2COOH	-163° 1,8	179° 1,4	183° 1,5	193° 2,1	233° 5,3	234° 45,1	353° 155 · 10 ⁻⁵

Tabelle III.

Werte von $[M]_D^{20}$ im homogenen Zustande.

Verbindung	<i>l</i> -Menthyl	<i>l</i> -Octyl
$C_6H_5CH_2 \cdot COOR$	-185°	-43,3°
$(C_6H_5)_2CH \cdot COOR$	-227°	-70,5°
$(C_6H_5)_3C \cdot COOR$	-14,7°	+0,6°
$C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot R$	-280°	-60,1°
$(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot R$	-627°	-118°
$(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot R$	-473°	+59,6°

nenverschiebung (etwa durch Einführen eines Substituenden hervorgerufen) in Richtung zum



Es kann durch eine ganze Anzahl Beispiele belegt werden, daß solche Salzbildungen mit einer Verminderung des Drehvermögens, ja sogar Zeichenwechsel verbunden sind (z. B. Milchsäure, Glycerinsäure, Methoxybernsteinsäure; Amylamin, Nicotine, Coniin). Damit ist in Übereinstimmung, daß nach den üblichen Vorstel-

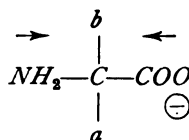
asymmetrischen Komplex hin eine Verminderung des Drehvermögens bewirkt. Inwiefern diese Regeln sich im Falle der phenylierten Fettsäurementhol- und -oktylester und Äther auswirken, ist aus Tabelle III ersichtlich:

Verschiedene andere der Literatur entnommene Beispiele dienen dazu, diese Regelmäßigkeiten besonders zu stützen.

Einwirkung von Ionenladungen. Es möge ein asymmetrisches *C*-Atom neben drei nicht polaren Substituenden eine NH_2 oder $COOH$ -Gruppe tragen. Gefragt wird nach der Änderung der Rotation, wenn Salzbildung herbeigeführt wird, also:

lungen Ionisationen mit einer Elektronenverschiebung verbunden sind. Wie gut diese Anschauung selbst den komplizierten Fall der verschiedenen Ionenzustände bei amphoteren Substanzen wie Asparagin wiedergibt, geht aus nachfolgenden Angaben hervor:

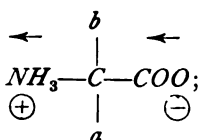
Alkalische Lösung



Asparaginsäure

(1 mol NH_3) $[M]_D$: -9,02°
a = *H* *b* = CH_2COOH

Neutrale Lösung



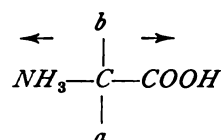
+ 4,36°

Asparagin

(1 mol $NaOH$) $[M]_D$: -8,64°
a = *H* *b* = CH_2CONH_2

- 5,30°

Saure Lösung

(1 mol HCl) + 30,0°(1 mol HCl) + 26,4°

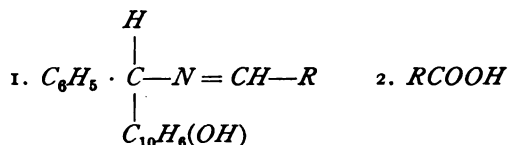
Im Gegensatz zu diesen Verbindungen bemerkt man bei aktiven Sulfosäuren, die als Säure schon weitgehend dissoziiert sind, bei der Salzbildung nur geringe Drehungsänderungen (z. B. Sulfopropionsäure).

Substitution in Benzoesäure und Naphtoesäureestern. Der Einfluß der Substituenden (nach Art und Stellung) im Benzolkern auf

die Drehung der Benzoesäure und Naphtoesäureester des Menthols und Oktylalkohols ist bedeutend weniger leicht zu diskutieren, weil einerseits direkte Einflüsse durch die Kohlenstoffkette und andererseits Raumeffekte sich bemerkbar machen.

Prof. Mario Betti (Bologna), Optisches Drehungsvermögen und chemische Konstitution.

Es werden bemerkenswerte Zusammenhänge gefunden zwischen der optischen Aktivität von Körpern des Typus (1) und den Dissoziationskonstanten (pK) der entsprechenden Säuren (2):



Trägt man die pK -Werte von 2 gegen die $[M]_D$ von 1 auf, so erhält man eine glatte Kurve, aus der man die eine der beiden Größen entnehmen kann, falls man die andere kennt. Die Messung der Drehung der Substanz (1) würde also genügen, um die (unbekannte) Dissoziationskonstante der Säure (2) zu erhalten. Neue Messungen unter Benützung von Lowrys absoluter Rotation ($a = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$; $\lambda \rightarrow 0$; nur ein Term berücksichtigt) zeigen, daß auch diese Größe in einem einfachen Zusammenhang mit der Dissoziationskonstanten steht ($(M)_D = 83,32 x^2 + 17,38 x + 34,63$, wobei $x = pK - 3,4$).

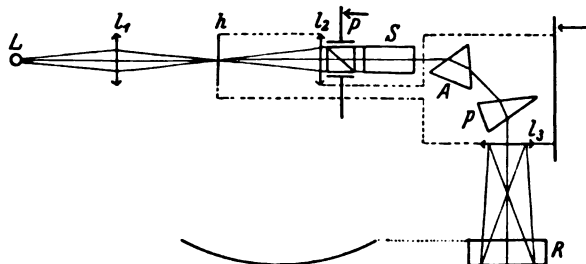
Optisches Drehvermögen und elektrisches Moment. Es wurde das elektrische Moment μ der Verbindungen (1) aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Benzollösungen bestimmt und eine fast lineare Abhängigkeit der Molekularrotation mit μ^2 festgestellt (d. h. dem mittleren Moment: $\frac{\mu^2}{3kT}$).

R. Descamps (Brüssel), Methode zur Messung des optischen Drehvermögens im Ultraviolett.

Es soll hier eine Versuchseinrichtung von A. Cotton und R. Descamps beschrieben werden, die erlaubt, mit zwei photographischen Aufnahmen die Rotationsdispersion im Ultravioletten über einen größeren Wellenlängenbereich zu messen, während man gewöhnlich genötigt ist (z. B. bei Halbschattenapparaten) durch eine große Anzahl Aufnahmen bei verschiedenen Analysatorstellungen die Minimumlage (resp. gleiche Helligkeit beider Felder) aufzusuchen.

Das Bild eines Quecksilberbogens L wird durch ein achromatisches Quarz-Fluorit-System I_1 (Glyzerin als Bindemittel) auf dem Spalt h abgebildet. Die durch I_2 zur Achse parallel gemachten Strahlen treten zuerst in ein Glanches Prisma P (beweglich mit Kreisteilung) und dann

in die, die Substanz enthaltende Küvette S ein. Zur spektralen Zerlegung dient ein Kalkspatprisma (60°) A , dessen brechende Kante parallel zur kristallographischen Hauptachse und zum Spalt steht, und das gleichzeitig als Analysator



dient. Durch ein Quarzprisma p wird der Strahl senkrecht zur ursprünglichen optischen Achse des Systems abgelenkt und durch das achromatische Objektiv auf der photographischen Schicht R abgebildet.

Während Polarisator, Polarimeterröhre und der photographische Film festgehalten werden, können Kollimator und Spektralapparat (A, p, I_3) um die optische Achse gedreht werden (Schwenkungsbereich 60°).

Zu einer Dispersionsmessung wird zuerst eine Leeraufnahme gemacht, die den Nullpunkt (Auslöschung aller Hg -Linien gleichzeitig) ergibt. Bei der Aufnahme mit der drehenden Substanz wird der Spektralapparat geschwenkt (etwa 10 bis 100 mal bei einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde). Aus dem photometrierten Film findet man die Stellungen der Auslöschung für jede Quecksilberlinie. Genauigkeit: $\pm 0,02^\circ$.

Als Verschlüsse der Polarimetergefäße wurden meist Quarzplatten (Minimumdicke 0,5 mm), senkrecht zur Achse geschnitten, verwendet. Sie sollen gut planparallel sein und die eine umgekehrte Rotation wie die zweite besitzen, damit sich die Drehung der Verschlüsse möglichst vollständig kompensiert. Glas kann nur ganz dünn verwendet werden ($1/20$ mm), hat aber dann den Nachteil, daß es sich durchbiegt und Linseneffekte zeigt. Geschmolzener Quarz soll frei von Spannungsdoppelbrechung sein.

Thomas Martin Lowry und Glyn Owen (Cambridge), Bemerkungen zur Berechnung der Dispersionsgleichung.

Um Beziehungen zwischen dem optischen Drehvermögen und andern Eigenschaften eines Stoffes zu finden, ist es oft notwendig, die Dispersionsgleichung desselben zu kennen, da die Drehung allein von zu vielen Faktoren abhängt (Assoziation, Dissoziation, reversible isomere Umlagerungen, Temperatureinfluß, usw.).

Es hat sich gezeigt, daß die Dispersion der meisten Stoffe durch Formeln vom Drudeschen Typus, (jedoch mit einem oder mehreren Termen) wiedergegeben werden kann, wobei man, je nach dem man 2 oder 3 oder 4 Konstanten zur Darstellung nötig hat, von einfacher, komplexer oder anomaler Dispersion spricht.

Da die Messungen einen hohen Grad von Genauigkeit besitzen, ist die graphische Darstellung meist ungenügend und eine analytische Fassung vorzuziehen. Nachstehend soll der für die Praxis kürzeste Weg angegeben werden, um die einzelnen Konstanten der Drude-Gleichung zu erhalten.

1. Die zweikonstantige Formel:

$$\alpha = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

Man wählt zwei möglichst weit auseinander liegende Wellenlängen (λ_1, λ_2) und bestimmt die Drehung ohne am Apparat irgend etwas zu ändern. Ist $x = \lambda^2$, $y = \alpha$, $\lambda_0^2 = a$, $k = p$, so erhält die Dispersionsgleichung die Form: $y = \frac{p}{x - a}$ und die Werte a und p lassen sich aus $x_1 y_1 - a y_1 = x_2 y_2 - a y_2 = p$ bestimmen. Durch eine große Anzahl Drehungen bei andern Wellenlängen wird die erhaltene Beziehung geprüft.

2. Die dreikonstantige Formel:

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \pm \frac{k}{\lambda^2}$$

Ergibt α gegen $1/\lambda^2$ aufgetragen keine Gerade, so muß ein dreikonstantiger Ausdruck verwendet werden. Die Dispersionsgleichung ist nun von der Form $y = \frac{p}{x - a} + \frac{q}{x}$; ausmultipliziert und das konstante Glied durch eine zweite Gleichung ($x_2 y_2$) eliminiert, ergibt:

$$(x_1^2 y_1 - x_2^2 y_2) + A(x_1 y_1 - x_2 y_2) + B(x_1 - x_2) = 0$$

wobei $A = -a$ und $B = -(q + p)$ ist.

Eine dritte Beobachtung schafft uns ein neues Wertepaar (x_3, y_3) und eine zweite Gleichung, aus der A und B berechnet werden können, woraus a, q, p leicht folgt.

3. Vierkonstantige Formel:

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \pm \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$$

Aus $y = \frac{p}{x - a} + \frac{q}{x - b}$ folgt durch Elimination des konstanten Gliedes ($aq + bp$):

$$(x_1^2 y_1 - x_2^2 y_2) + A(x_1 y_1 - x_2 y_2) + B(x_1 - x_2) + C(y_1 - y_2) = 0$$

Mittels Drehungen bei zwei andern Wellenlängen erhält man zwei weitere Gleichungen, aus denen man die Konstanten A, B, C ableitet, die ihrerseits die in der Drude-Gleichung vorkommenden Größen zu bestimmen gestatten.

Prof. A. Cotton (Paris), Die Existenz razemischer Verbindungen in Lösungen und die Anwendung des Zirkulardichroismus zur Herstellung aktiver Verbindungen.

1. Razemate in Lösung.

Seit vielen Jahren war man gewohnt anzunehmen, daß razemische Verbindungen (d. h. Verbindungen von rechts und links Molekülen) nur in der festen Phase vorkommen, und daß sie sogleich quantitativ dissoziieren, wenn man sie auflöst, d. h. daß sie sich wie Mischungen der beiden optischen Antipoden verhalten. Es war daher wichtig festzustellen, daß im Kupfertartrat ($C_4H_4O_6 \cdot Cu \cdot 3H_2O$) auch in Lösung die beiden Partner eine physikalisch definierte Verbindung darstellen. Dies wird augenfällig illustriert, wenn eine Lösung von links Cu-tartrat und rechts Cu-tartrat gemischt werden, indem die Farbe bei der Mischung eine wesentliche Vertiefung erfährt. Ein photometrischer Vergleich zeigt, daß die Absorption um 19 Proz. gestiegen ist.

2. Herstellung optisch aktiver Verbindungen durch Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht.

Zur Erzeugung optisch aktiver Körper aus Razematen wurde vom Autor schon im Jahre 1896 folgender Weg eingeschlagen: Kupfertartrate wurden mit links oder rechts zirkular polarisiertem Licht bestrahlt. Wegen der verschiedenen starken Absorption der einen Lichtart durch die beiden optischen Antipoden konnte erwartet werden, daß die eine Modifikation photochemisch rascher zerstört werde, als die andere, und daß daher nach der Bestrahlung von der einen Sorte mehr Moleküle übrigbleiben werden, als von der andern, was zu einer optisch aktiven Lösung führen müßte. Erst vor kurzem gelang es W. Kuhn den gewünschten Effekt am α -Brompropionsäureester nachzuweisen. Um maximale Ausbeute an aktiven Teilchen zu bekommen, wäre es notwendig, den Verlauf des Dichroismus im Gebiet von 2450 Å noch genauer zu untersuchen.

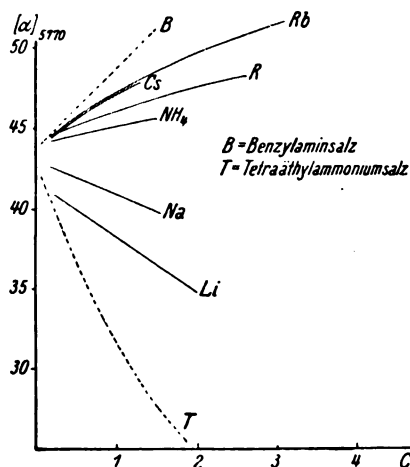
Vom experimentellen Standpunkt aus wird auf die großen Schwierigkeiten im kurzwelligen Ultraviolett aufmerksam gemacht und als Viertelwellenplatten Eis vorgeschlagen, weil es nur schwach absorbiert und wenig doppelbrechend ist. Die Bedeutung des Zirkulardichroismus liegt

darin, daß er eindeutig gestattet, zwischen einer aktiven farbigen Verbindung und einer Mischung aktiver Substanz mit Farbstoffen zu unterscheiden, indem letztere denselben niemals zeigen wird. Ob die Umkehrung richtig ist, nämlich, daß jede drehende und zugleich absorbierende Substanz Dichroismus besitzen muß, ist bis heute noch nicht entschieden.

Prof. E. Darmois (Paris), Salzeffekt und optisches Drehvermögen.

Die Veränderung, die das Drehvermögen erleidet, wenn man Neutralsalze zusetzt, ist von verschiedenen Seiten an der Weinsäure, Äpfelsäure usw. studiert worden. Für die vorliegende Studie wurden die Salze dieser Säuren verwendet, weil man (im Gegensatz zu den freien Säuren) annehmen kann, daß sie in wäßriger Lösung vollständig dissoziiert sind.

Trägt man die spezifische Rotation der verschiedenen weinsäuren Salze als Funktion der Weinsäureionkonzentration auf, so erhält man nachstehendes Diagramm.



Es fällt auf, daß die Reihenfolge der Kurven dieselbe ist, wie jene der Ionenradien. Die Erhöhung der Rotation wird der vom Felde des Kations herrührenden Deformation des Weinsäureions zugeschrieben; die Verminderung von $[\alpha]$ in Gegenwart von Li^+ und Na^+ der dehydratisierenden Wirkung dieser Ionen, da die Weinsäuremolekel als weitgehend hydratisiert angenommen wird. Gestützt wird diese letztere Vorstellung durch die $[\alpha]$ Werte des Benzylaminsalzes, das die gleiche Beweglichkeit besitzt wie das Li -ion, aber nicht hydratisiert ist.

Ähnliche Effekte erhält man, wenn man zu Weinsäuresalzen in kleinen Konzentrationen inaktive Salze desselben Metalles zusetzt. Beispiels-

weise ergeben sich für Zusätze von $LiCl$ folgende Drehungen:

c	0	1,068	2,64	3,95	5,27	8,00	9,65
$[\alpha]_D$	+41,6	+40,3	+37,0	+33,0	+25,15	+4,85	+5,95

Die Natur des Anions spielt bei kleinen Konzentrationen keine bedeutende Rolle.

Der Weinsäurediäthylester dreht schwächer sowie seiner wäßrigen Lösung Salze zugesetzt werden, wobei man sich zu erinnern hat, daß er in wäßriger Lösung nicht dissoziiert ist. Aus dem Darmois'schen geometrischen Diagramm kann man den Schluß ziehen, daß in Lösung zwei, im homogenen Zustande aber drei Formen vorhanden sein müssen. (Vgl. den gleichen Befund bei R. Lucas.)

Prof. G. Bruhat (Paris), Absorption und Rotationsdispersion von Weinsäurelösungen.

Um genauen Aufschluß über die in der Dispersionsformel der Weinsäure und ihren Salzen vorkommenden Eigenfrequenzen zu erhalten, wurden die im Ultraviolett liegenden, die Rotation bestimmenden Absorptionsstellen untersucht.

Die Absorption möge dargestellt werden durch eine Formel vom Typus Ketteler-Helmholtz:

$$2n\kappa = \sum \frac{\delta \Gamma \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma^2 \lambda^2}$$

λ_0 Stelle max. Absorp.

Γ/λ_0 Breite der Absorptionsstelle.

Erfahrungsgemäß ergibt sich (Bruhat et Pauthenier, Ann. Physique 5, 439), daß $\Gamma^2 \lambda^2$ vernachlässigt werden kann gegen das erste Glied im Nenner. Daher soll versuchsweise die Absorption dargestellt werden durch:

$$2n\kappa = \frac{\delta \lambda^2 \Gamma}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}$$

da die Größe $\frac{\kappa}{\lambda}$ proportional zur optischen Dichte y

ist, kann man auch schreiben: $\frac{\lambda}{y} = a(\lambda^2 - \lambda_0^2)$,

d. h. $\frac{\lambda}{y}$ gegen λ^2 aufgetragen ergibt eine Gerade.

Diese Linearität wurde bei den vorliegenden Versuchen auch gefunden und ermöglichte eine Bestimmung von λ_0 , das sich zu 2330 Å ergab. Da die Absorption in der Gegend von 2220 Å stark ansteigt (experimentell nur qualitativ zugänglich), muß man annehmen, daß die Absorptionsstelle 2330 Å den Kopf einer Bande darstellt, deren Maximum bei etwa 2225 Å liegt.

Nach den Dispersionsformeln von Lowry und Austin (nur sichtbarer Bereich berücksichtigt)

müßte man in der Gegend von $\lambda = 1730 \text{ \AA}$ und $\lambda = 2720 \text{ \AA}$ Absorptionsstellen erwarten. Da die Absorptionskurve an diesen Stellen keine Singularitäten aufweist, können diese Werte physikalisch nicht reell sein. Dagegen ist es möglich, mit den Werten $\lambda_1 = 1750 \text{ \AA}$ und $\lambda_0 = 2330 \text{ \AA}$ die Drehung auch im Sichtbaren und Ultraviolett befriedigend darzustellen. Dabei ist zu bemerken, daß λ_1 keine physikalische Bedeutung zukommt, wohl aber λ_0 , das einer beobachteten Absorptionsstelle entspricht. Wie sich die A und B -Koeffizienten mit der Konzentration der Lösung ändern, möge aus nachstehender Tabelle ersehen werden: (p = Prozentgehalt).

Tabelle 1.

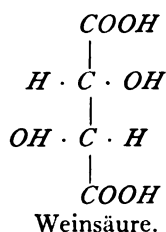
P	A	B
1,1	24,161	17,774
5	23,894	17,936
9	23,694	17,914
18,25	23,440	18,060
40	23,550	18,222

Berechnet man auf dieselbe Weise die Dispersionskurven der K - und Na -Salze der Weinsäure, so findet man, daß λ_0 konstant bleibt, während λ_1

sich zu $1640 \text{ \AA}$ ergibt. λ_0 kann daher, wie es sich auch aus den Absorptionsmessungen ergibt, dem Weinsäureion zugeschrieben werden.

Änderung der Absorption mit der Konzentration. Da oft angenommen wird, daß, entsprechend den zwei Gliedern der Dispersionsgleichung, zwei Arten von Weinsäuremolekülen in der Lösung vorkommen, deren relative Anzahl sich mit der Konzentration ändert, wurde die Absorption an den Stellen $\lambda = 2804 \text{ \AA}$ und $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ als Funktion der Konzentration gemessen. Es zeigte sich, daß sich die Absorption proportional mit der Konzentration änderte, daß also das Beersche Gesetz erfüllt war. Daraus darf geschlossen werden, daß sich die chemische Struktur der Moleküle mit der Konzentration nicht ändert. Zur Erklärung der komplexen Dispersion der Weinsäure genügt es anzunehmen, daß die Weinsäure zwei Gruppen von Elektronen enthält, die die verschiedene Größe und das entgegengesetzte Vorzeichen der Drude-Terme bewirken. Die Abhängigkeit von der Konzentration wird auf die Deformation des Moleküles durch die molekularen Felder zurückgeführt, was besonders einleuchtend ist, da nach Malleman die optische Aktivität gegen solche Störungen viel empfindlicher ist als etwa die Absorption.

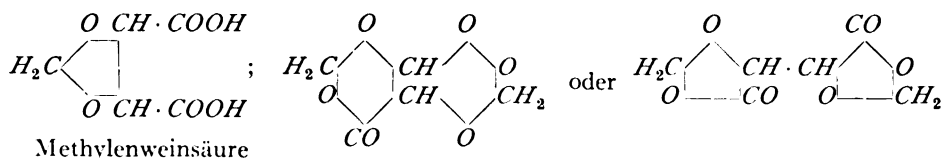
Percy Corlett Austin (London), Rotationsdispersion der Weinsäure und ihrer Derivate.



Das optische Drehvermögen der Weinsäure ist anomal und kann daher nur durch eine Formel mit 2 Termen verschiedenen Vorzeichens dargestellt werden: $\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$. Dabei erstreckt sich der Spektralbereich von 3941 bis $6700 \text{ \AA}$. Diese Tatsache kann so gedeutet werden, daß sich in der gewöhnlichen Weinsäurelösung

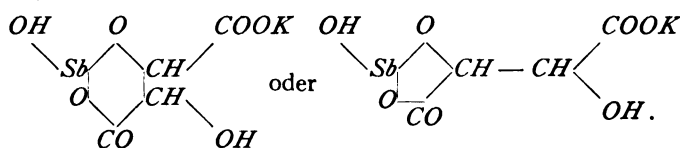
zwei verschiedene Isomere befinden, die verschieden großes und entgegengesetztes Drehvermögen besitzen. (Vgl. ähnliche Ansichten bei R. Lucas, K. L. Wolf.) Es sollte daher untersucht werden, ob es nicht Weinsäurederivate gibt, die nur in der einen Form vorkommen und deshalb einfache Dispersion (nur ein Drude-Term) zeigen müßten.

Da vermutet wurde, daß die Weinsäureisomeren mit der Drehbarkeit der oberen Molekülhälfte gegen die untere zusammenhängen, wurden Verbindungen hergestellt, in denen die beiden OH -Gruppen durch eine „Brücke“ verbunden sind, und so die Rotation künstlich aufgehoben ist. Tatsächlich brachte dieser Eingriff in die Weinsäuremolekel die Anomalität der Dispersion zum Verschwinden und bewirkte überdies, daß die Rotation in Lösung von der Konzentration fast unabhängig blieb. Die untersuchten Verbindungen dieser Art sind:

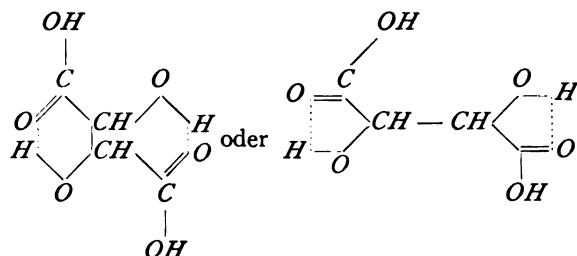


Diese Feststellung läßt auch die einfache Dispersion des Brechweinsteins verstehen, dem daher

folgende Struktur zugewiesen wird:



Als mögliche isomere Formen der Weinsäure werden folgende Konfigurationen vorgeschlagen:



Dr. René Lucas (Paris), Über die Ursache der Änderung des Drehvermögens eines aktiven Körpers.

Das Drehvermögen eines aktiven Körpers ändert sich mit der Wellenlänge des benutzten Lichtes, der Temperatur, der Konzentration und dem Lösungsmittel. Zur Erklärung der verschiedenen letztgenannten Faktoren möge angenommen werden, daß der Körper sich in verschiedenen Zuständen von verschiedener Drehung und Dispersion befinden könne. Zur Berechnung benutzen wir die Darmoissche Beziehung für ein binäres Gleichgewicht aktiver Komponenten, nach der gilt:

$$\frac{|a_1 - a_3|}{|a_2 - a_3|} = \frac{|a'_1 - a'_3|}{|a'_2 - a'_3|} = \text{konstant.},$$

wenn $|a_1|, |a_2|, |a_3|, |a'_1|, |a'_2|, |a'_3|$ die Rotationen für drei verschiedene Konzentrationen und Wellenlängen λ und λ' bedeuten. Obige Beziehung als Determinante geschrieben lautet:

$$\begin{vmatrix} |a_1 - a_3| & |a_2 - a_3| \\ |a'_1 - a'_3| & |a'_2 - a'_3| \end{vmatrix} = 0.$$

Falls mehr als nur zwei Isomere existieren, liegt es nahe, als Verallgemeinerung zu schreiben:

$$\begin{vmatrix} |a_1 - a_4| & |a_2 - a_4| & |a_3 - a_4| \\ |a'_1 - a'_4| & |a'_2 - a'_4| & |a'_3 - a'_4| \\ |a''_1 - a''_4| & |a''_2 - a''_4| & |a''_3 - a''_4| \end{vmatrix} = 0,$$

wenn $|a_1| \dots |a'_1| \dots |a''_1|$ die spezifischen Drehungen für vier Konzentrationen und drei Wellenlängen bedeuten. Diese Darstellungsweise kann ohne Einschränkung auf mehr als drei Komponenten verallgemeinert werden, wobei nur nötig ist, daß die Komponenten des Systemes verschiedene Dispersion besitzen.

Die oben angeführte Methode ist auf Weinsäuremethyl- und Äthylester angewandt worden. Es hat sich herausgestellt, daß sowohl Temperatureinfluß, Lösungsmittelleffekt als auch beide kombiniert innerhalb der Fehlergrenze den Messungen gerecht werden, wenn man annimmt, daß ein Dreikomponentensystem vorliegt.

Mechanismus des Temperatur- und Lösungsmittelleffektes.

Wenn $|a|_A, |a|_B, |a|_C$ die spezifischen Drehungen der einzelnen Isomeren bezeichnen, so ist die Konzentration der einzelnen Komponenten:

$$w_A = w_0 e^{-\frac{W_A}{RT}} \quad (W_A: \text{innere Energie der Teilchensorte } A.)$$

$$w_B = w_0 e^{-\frac{W_B}{RT}}$$

$$w_C = w_0 e^{-\frac{W_C}{RT}} \quad (R: \text{Gaskonstante; } T \text{ abs. Temperatur.})$$

Aus den spezifischen Rotationen und den Konzentrationen der einzelnen Lösungspartner berechnet sich das Drehvermögen der Lösung selbst zu:

$$[a] = \frac{[a]_A e^{-\frac{W_A}{RT}} + [a]_B e^{-\frac{W_B}{RT}} + [a]_C e^{-\frac{W_C}{RT}}}{e^{-\frac{W_A}{RT}} + e^{-\frac{W_B}{RT}} + e^{-\frac{W_C}{RT}}}$$

Man kann nun leicht einsehen, daß dieser Ausdruck als Funktion von T kein Maximum zeigt, wenn nur ein Zweikomponentensystem vorausgesetzt wird; wenn aber ein Gemisch von drei Isomeren vorliegt, können kein, ein oder zwei Maxima auftreten, entsprechend der Erfahrung, die ein Maximum liefert.

Die Rolle, die das Lösungsmittel spielt, kann in ähnlicher Weise erfaßt werden. Ein Molekül der Sorte A möge die innere Energie W_A besitzen; W_{AS} sei die Energie zwischen Lösungs-

mittel und A , und die totale Energie: $W'_A = W_A + W_{AS}$. Dieselbe Bezeichnung gelte für Molekülsorte B : $W'_B = W_B + W_{BS}$. Dann beträgt das Verhältnis der Konzentration der beiden Molekülmodifikationen:

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{e^{-\frac{W'_A}{RT}}}{e^{-\frac{W'_B}{RT}}} = e^{-\frac{(W_A - W_B) + (W_{AS} - W_{BS})}{RT}}$$

Der Ausdruck $W_{AS} - W_{BS}$ ändert sich dabei von Lösungsmittel zu Lösungsmittel.

Struktur der Isomeren der Weinsäure:

Es wird angenommen (wie meist in der klassischen Stereochemie), daß die einzelnen Gruppen um die $CHOH-GHOH$ -Bindung drehbar seien, und daß drei besonders stabile Stellungen der beiden Molekülhälften gegeneinander vorkommen. (Vgl. ähnliche Schlüsse von andern Gesichtspunkten aus bei Austin und Wolf.) Es wird darauf hingewiesen, daß der Kristallpolymorphismus auch vom Standpunkt der Isomerenmische verstanden werden kann, indem jeder Konfiguration eine Kristallform entsprechen würde, die aber beim Schmelzen wieder das Gemisch der verschiedenen Modifikationen lieferte.

Glyn Owen, Einfluß der Konzentration auf die Konstanten der Rotationsdispersionsgleichung des Kamphers in Äthylalkohol.

Es werden die (α) Werte von Kampherkonzentrationen von 5 Proz. bis 50 Proz für 18 Wellenlängen in den Grenzen 4358 Å bis 6707,9 Å gemessen, und die zugehörigen Dichten bestimmt. Es ist möglich, die Resultate durch die drei-

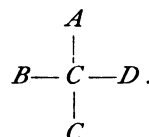
konstantige Drude-Gleichung: $\alpha = \frac{k_1 - \lambda_1^2}{\lambda^2} - \frac{k_2}{\lambda^2}$

wiedergeben, wobei sich k_1 von 16,5 bis 17,0, k_2 von 8,0 auf 6,5 ändert und die Eigenfrequenz λ_1 sich von 3030 Å auf 3100 Å verschiebt. Es ist zu bemerken, daß λ_1 , wie es sich aus der Dispersionsformel ergibt, nicht mit dem Wert übereinstimmt, den man durch Adsorptionsmessungen an sehr verdünnten Lösungen findet.

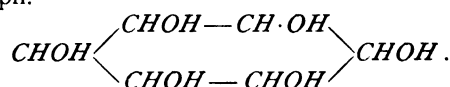
W. H. Mills F. R. S. (Cambridge), Molekulare Dissymmetrie.

Wir wissen seit Pasteur, daß es notwendig ist, um optische Aktivität zu erhalten, daß das Molekül in zwei enantiomorphen Formen existiert. Es soll die Frage beantwortet werden, ob an Hand des bis heute angesammelten Materials auch die Umkehrung dieser Behauptung richtig ist: Ist

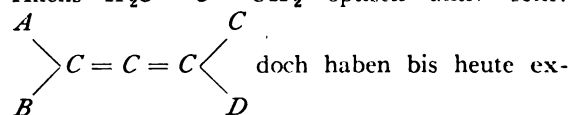
jede molekulare Konfiguration, die nach Pasteur dissymmetrisch ist, auch optisch aktiv? Wir wollen nachfolgend eine kurze Übersicht geben von all den verschiedenen Typen von molekularen Konfigurationen, von denen man bis heute nachweisen konnte, daß sie Anlaß zu optischer Aktivität geben. Der einfachste Fall wird dargestellt durch das C -Atom, das vier verschiedene Substituenden trägt:



Es liegt hier der klassische Fall des asymmetrischen Kohlenstoffatoms vor. Daß es nicht immer möglich ist, die Asymmetrie einem einzigen C -Atom, sondern eher dem ganzen Molekül zuzuschreiben, ersieht man aus dem Bau des Innosites. Von den verschiedenen Anordnungen (neun im ganzen) sind sieben symmetrisch und zwei enantiomorph.

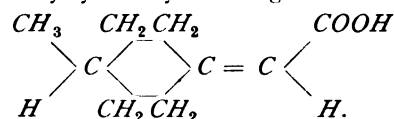


Prinzipiell sollten unsymmetrische Derivate des Allens $H_2C=C=CH_2$ optisch aktiv sein:

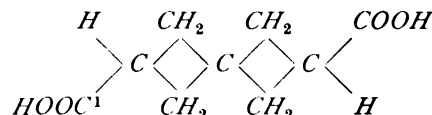


perimentelle Schwierigkeit es nicht erlaubt, diese Verbindungstypen in aktiver Form herzustellen.

Ersetzt man eine Doppelbindung durch einen Ring, so erhält man Körper, die sich als optisch spaltbar erwiesen: z. B. die Perkir-Wallach-Popesche Methylcyclohexyldenessigsäure:

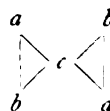


Werden beide Doppelbindungen des Allens durch Ringe ersetzt, so erhält man die Spiroverbindungen: Cyclobutanespirocyclobutan-1, 1'-dicarbonsäure von Feist und gespalten von Backer und Schurink.



Eine andere Klasse von molekularer Dissymmetrie liegt in den Mills-Nodderschen Ver-

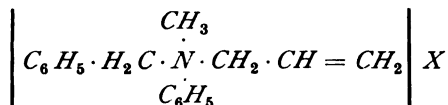
bindungen vor vom Typus:



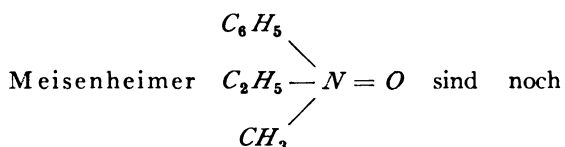
deren erster Vertreter das Ketodilacton der Benzophenon 2,2',4,4' tetrakarbonsäure war. Es ist auffällig, wie symmetrisch diese Verbindungen trotz ihrer optischen Dissymmetrie gebaut sind. Ähnliche Körper, jedoch mit den Elementen *B* oder *Be* sind dargestellt und in die aktiven Komponenten gespalten worden.

Stickstoff.

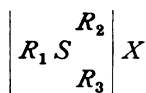
Neben den asymmetrischen quaternären Ammoniumsalzen von Pope und Peachy



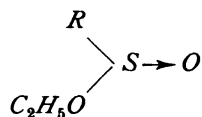
und den asymmetrischen Aminoxyden von



Sulfoniumsalze

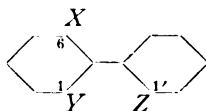


Sulfonsäureester



Es kann ihre optische Aktivität verstanden werden, wenn man die $\text{S} \rightarrow \text{O}$, resp. $\text{S} \rightarrow \text{N}$ Bindung als semipolar auffaßt (Lewis). Eine bemerkenswerte Klasse von optisch aktiven Verbindungen liegt in den aktiven Kobaltkomplexsalzen des Äthylendiamins $\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{NH}_2)_3]$ und des Kaliumchromoxalates vor. Diese Verbindungen sind teilweise sehr stabil und weisen gelegentlich sehr hohe Drehungen auf.

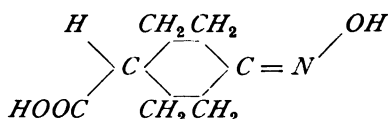
Als letzte Gruppe aktiver Verbindungen mögen die Derivate des Diphenyls und ähnlich gebauter Substanzen diskutiert werden. Notwendig zum Entstehen optischer Aktivität ist das Vorkommen von drei verschiedenen Substituenten in der 11'6-Stellung.



Die chemische Natur der Gruppen scheint unwesentlich zu sein. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß diese Art molekularer Asymmetrie der verminderten Drehbarkeit um die Verbindungslinie den beiden Benzolkerne zugeschrieben werden muß, denn eine rohe Abschätzung zeigt, daß die bis heute verwendeten Substituenten

optisch aktive Formen des spirozyklischen phenylkarbäthoxybispyridiniumions erhalten worden.

Eine andere Verbindung, die einen eigenen Typus von molekularer Dissymmetrie darstellt, liegt in Oxim der Cyclohexanone-4-karbonsäure vor. Hier nämlich muß die dritte Valenz des doppelt gebundenen Stickstoffes aus der durch die beiden andern Valenzen bestimmten Ebene herausragen, da sonst die beiden Formen zur Deckung gebracht werden könnten.

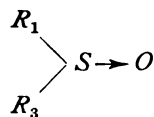


Es liegen noch andere Fälle vor, die mit Sicherheit auf solche Isomeren hinweisen.

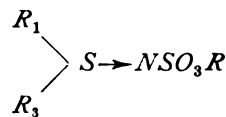
Schwefel.

Eine Reihe von Co-valenten Schwefelverbindungen sind in optisch aktivem Zustand erhalten worden:

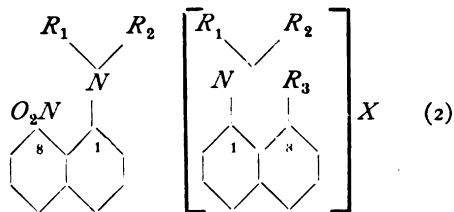
Sulfonoxys



Sulfilime



soviel Raum beanspruchen, daß eine freie Drehung nicht mehr zustande kommen kann¹⁾. Diese Vorstellung wurde noch geprüft, indem Derivate des 8-Nitro-*l*-Naphthylamins (1)



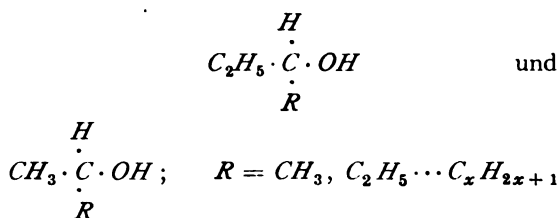
und des 8-Aminochinolins (2) auf ihre Spaltbarkeit geprüft und tatsächlich auch optisch aktiv erhalten wurden.

Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse scheint es wohl sicher zu stehen, daß enantiomorphe Molekelkonfigurationen stets optische Aktivität zur Folge haben werden.

1) Prinzipiell ist es jedoch auch möglich, daß die von den Dipolen herrührenden elektrostatischen Kräfte die Drehung verhindern, da bei einer Entfernung von ca. 3–4 Å die gegenseitige potentielle Energie schon von der Größenordnung kT ist! [Anm. des Verfassers].

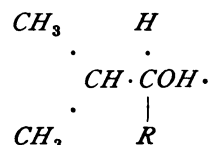
J. Kenyon, Beziehung zwischen Drehvermögen der Glieder homologer Reihen.

Untersucht man das Drehungsvermögen von Verbindungen vom Typus:



so beobachtet man, daß die Molekularrotation sich stetig ändert, daß aber, wenn $x = 5, 10$ ist, Exaltationen dieser Größe auftreten (besonders ausgeprägt in Alkohol- oder Benzollösungen).

Die Erklärung liegt im spiralartigen Aufbau der Kohlenstoffketten die pro Umgang etwa 5 C-Atome enthalten. Diese Erscheinung tritt nicht auf im Falle der homologen Alkohole der Formel:



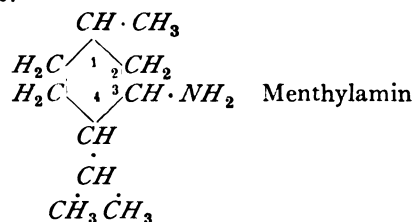
Die Dispersion der verschiedenen Glieder einer Reihe nähert sich mit steigendem x einem konstanten Wert, wobei:

$$\frac{[\alpha]_{4359}}{[\alpha]_{5461}} = 1,6 - 1,7.$$

Prof. John Read (St. Andrews), Optische Superposition.

Befinden sich in einem Molekül zwei oder mehrere asymmetrische Zentren, so ist von Vant' Hoff postuliert worden, daß sich die jedem einzelnen Zentrum zukommenden Drehungsbeiträge addieren oder subtrahieren. Die bisher ausgeführten Arbeiten lassen aber erkennen, daß es nicht zugänglich ist, den Drehungsbeitrag eines asymmetrischen Atomes als unabhängig von den übrigen Bestandteilen des Moleküles zu betrachten. Im besten Falle besteht Aussicht, die Aktivität von stereoisomeren Molekülen zu berechnen, da hier die Art und strukturelle Anordnung der Radikale sich gleich bleibt beim Übergang von einem aktiven Molekül zu einem andern, denn es wird ja nur die räumliche Verteilung dieser

Gruppe geändert. Da zyklische Verbindungen gegenüber aliphatischen den Vorteil der größten Stabilität besitzen, wurden die stereoisomeren Menthylamine und 16 Derivate derselben untersucht:



wobei 1, 3, 4 asymmetrische C-Atome darstellen. Die räumliche Konfiguration der Isomeren wird, von chemischen Gesichtspunkten ausgehend, folgendermaßen angegeben:

	I	II	III	IV
1. C-Atom	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
3. C-Atom	H	H	H	H
4. C-Atom	H	H	H	H
	$CH \cdot (CH_3)_2$	$CH \cdot (CH_3)_2$	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_2CH$
	<i>l</i> -Menthylamin	<i>d</i> -neo-	<i>d</i> -iso-	<i>d</i> -isoneo
	$[\alpha]_D: -43,2^0$	$+15,1^0$	$+28,8^0$	$+0,28^0$
Azetylderivat	$[\alpha]_D: -81,7^0$	$+53,0^0$	$+30,7^0$	$-2,6^0$

Aus den $[\alpha]_D$ Werten läßt sich erkennen, daß die Summe der Rotationen von je 2 Isomeren gleich und entgegengesetzt ist der Summe der Rotation der beiden andern, d. h. die Summe aller vier Werte ist gleich Null. Es scheint, daß in diesem Falle die Superpositionsregel bestätigt wird. Aus diesen Drehwerten kann man ableiten, daß (für das Azetylderivat) der Beitrag der Gruppe 1: $\pm 25,4^0$; von 3: $\pm 42,0^0$ und 4: $\pm 14,2^0$ ausmacht. Aus diesen Werten läßt sich $[\alpha]_D$ für jede Konfiguration berechnen.

Einfluß durch neue in einen Molekularverband eingeführte Gruppen. Man kann keine Regelmäßigkeiten erwarten, wenn

etwa Moleküle vom Typus *Cabcd* in solche wie *Cabce* übergeführt werden, wegen der starken gegenseitigen Beeinflussung der Gruppen. Man kann aber hoffen, daß in geeigneten Fällen wie etwa den Menthylaminen diese Störungen klein seien, und tatsächlich ergibt sich bei der Einführung verschiedener Substituenden in die NH_2 -Gruppe folgendes Resultat: Die Summe der Erhöhung der $[\alpha]_D$ -Werte von I + III ist gleich jener von II + IV. Es scheint daher aus diesen Untersuchungen hervorzugehen, daß die Menthylamin- (und Menthol-) Derivate dem Ideal der optischen Superposition weitgehend entsprechen.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Neue Untersuchungen über die blaugraue Brennfleckstrahlung der Lilienfeld-Röntgenröhre.

Von Franz Rother und Willi M. Cohn.

Mit Tafel XIII.

Inhaltsangabe. Einleitend wird eine Übersicht über die bisherigen Untersuchungen gegeben, welche die sichtbare Brennfleckstrahlung von Lilienfeld-Röntgenröhren zum Gegenstand haben. Dann wird über spektrographische Untersuchungen berichtet, welche zeigen, daß das Spektrum dieser Brennfleckstrahlung von blaugrauer Farbe kontinuierlich ist. Es wird auf die Ergebnisse der Untersuchungen im Sichtbaren und Ultraviolett eingegangen, welche mit Hilfe von Glas- und Quarzoptik bei verschiedenen Betriebsbedingungen der Röhre durchgeführt wurden. Es wird gezeigt, daß das Auftreten des kontinuierlichen Spektrums auch dann auf der Antikathode erfolgt, wenn nur zwischen Glüh- und Lochkathode, nicht aber zwischen Lochkathode und Antikathode Spannung gelegt wird. Es wird auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, daß das blaugraue Brennflecklicht auf ein Zusammenwirken von Elektronen und positiven Ionen zurückzuführen ist.

I. Bisherige Untersuchungen an Lilienfeld-Röntgenröhren.

Bei gasgefüllten Röntgenröhren, bei welchen die Entladung durch Ionenstoß eingeleitet und aufrecht erhalten wird, sowie bei stark evakuierten Lilienfeld-Röntgenröhren tritt auf der Antikathode ein sichtbarer Brennfleck von blaugrauer Farbe auf, welcher besonders gut bei den Lilienfeld-Röhren beobachtet werden kann. Nach Lilienfeld¹⁾ soll dieses Brennflecklicht auch bei den Hochvakuumröntgenröhren von Coolidge auftreten, jedoch dort durch den Reflex des Heizdrahtes überstrahlt werden.

Die blaugraue Strahlung der Lilienfeld-Röhre tritt neben der Wärmestrahlung und der Röntgenstrahlung auf; sie wird bei genügender Stromdichte auf (gekühlten) Antikathoden aus Wolfram, Molybdän, Platin, Iridium usw. beobachtet. Ihre Farbe ändert sich mit wachsender spezifischer Belastung von blauviolett bis weißlichblau, im allgemeinen ist sie „blaugrau“. — Lilienfeld²⁾ nimmt an, daß bei seinen Röhren das blaugraue Brennflecklicht dadurch hervorgerufen wird, daß von der Glühkathode Elektronen auf die Lochkathode aufprallen und daß dadurch die Bohrungswand der Lochkathode ihrerseits zum Ausgangspunkt von Kathodenstrahlen wird, welche die Strahlungen des Brennflecks auf der Antikathode — bei genügender

Beschleunigung durch die angelegte hohe Spannung zwischen Lochkathode und Antikathode — hervorruft.

In den Arbeiten von Lilienfeld¹⁾ und Lilienfeld und Rother³⁾ ist das Spektrum der blaugrauen Strahlung im Sichtbaren untersucht worden. Wir haben nun die früheren Versuche zum Teil wiederholt und durch neue Messungen ergänzt, welche insbesondere im Hinblick darauf vorgenommen wurden, festzustellen, wie weit sich das Spektrum ins Kurzwellige erstreckt — nehmen doch Lilienfeld und Rother an, daß sich die blaugraue Strahlung zum mindesten in einem Teil des kontinuierlichen Röntgenspektrums fortsetzt. — Im folgenden wird zunächst über die Ergebnisse der Untersuchungen mit Glasoptik, dann über Versuche mit Quarzoptik berichtet, welche an einer besonders hergestellten Röntgenröhre durchgeführt wurden. Auf einige theoretische Fragen, welche in Zusammenhang mit diesen und anderen Untersuchungen stehen, wird hier nur kurz hingewiesen, ausführlich an anderer Stelle eingegangen werden.

II. Untersuchungsergebnisse bei Verwendung von Glasoptik.

Die oben erwähnten Untersuchungen an stark evakuierten Lilienfeld-Röntgenröhren wurden in der Weise durchgeführt, daß (außerhalb des Glasrohres) gegenüber der Antikathode ein optisches System, bestehend aus Kollimator, totalreflektierendem Prisma und Spektrographen angeordnet wurde; auf diese Weise sollte verhindert werden, daß die durch die Glaswand austretenden Röntgenstrahlen die photographische Platte des Spektrographen direkt erreichten und sie in unkontrollierbarer Weise schwärzten. Die Spektrographen waren mit Glasoptik ausgerüstet, besondere Beobachtungsfenster waren am Rohr nicht vorgesehen.

Bei diesen Untersuchungen zeigte es sich, daß die sichtbare Strahlung des Brennflecks der Lilienfeld-Röhre ein kontinuierliches Spektrum aufweist, welches — neben dem Temperaturspektrum — von etwa 520 bis 390 $m\mu$ verfolgt werden konnte. Das Intensitätsmaximum liegt im Blauen. Auch durch neue Untersuchungen mit Glasoptik und stärkerer Dispersion als ursprünglich benutzt, gelang es nicht, das Kontinuum in Linien, Banden oder in anderer Weise aufzulösen.

1) J. E. Lilienfeld, Die sichtbare Strahlung des Brennflecks von Röntgenröhren. Physik. Zeitschr. **20**, 280—282, 1919.

2) J. E. Lilienfeld, Die Hochvakuumröntgenröhren. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **16**, 105—189, 1919.

3) J. E. Lilienfeld u. F. Rother, Untersuchungen über die sichtbare, blaugraue Brennfleckstrahlung an der Lilienfeld-Röhre. Physik. Zeitschrift **21**, 249—256, 1920.

Wesentlich ist es, daß bei Verwendung verschiedener Materialien als Antikathoden keine Unterschiede im Kontinuum erhalten wurden; Begrenzung und Intensitätsverteilung erschienen unverändert bei allen Substanzen.

III. Untersuchungsergebnisse bei Verwendung von Quarzoptik.

Für diese Untersuchungen wurde ein Lilienfeld-Röntgenrohr hergestellt, welches in Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Der Glühdraht *G* ist seitlich angebracht und durch einen Kasten *Y* lichtdicht abgeschirmt, so daß kein Licht von der

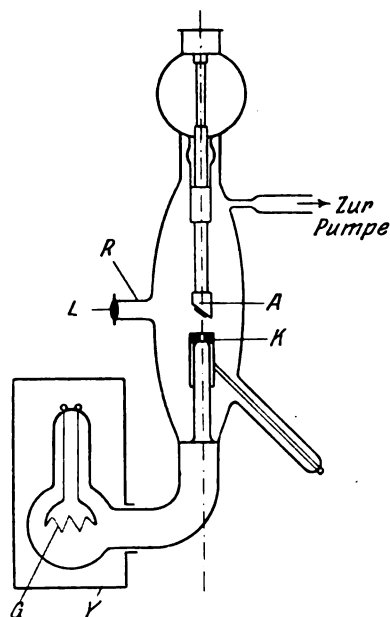


Fig. 1. Lilienfeld-Röntgenrohr für Beobachtungen mit Quarzoptik

- A* = Antikathode
- G* = Glühkathode
- K* = Lochkathode
- L* = Linse aus Kieselglas
- R* = Beobachtungsansatz
- Y* = Lichtdichter Kasten.

„Glühlampe“ *G* auf die Antikathode *A* fällt. *K* ist die Lochkathode mit einer Bohrung von 4 mm Durchmesser und 8 mm Länge, *A* die Antikathode aus Wolfram, welche unter 45° gegenüber dem auffallenden Kathodenbündel abgesehen ist. Ihr gegenüber ist ein Beobachtungsrohr *R* angebracht, an welches eine Linse *L* aus Kieselglas (Quarzglas) gekittet ist; auf diese Weise ist es möglich, den Brennfleck in möglicher Größe anzuvisieren (im Gegensatz zu Lilienfeld und Rother³), welche mit streifender Inzidenz arbeiteten).

Die Apparatur wurde in gleicher Weise wie von Lilienfeld²) beschrieben betrieben („Zweig-

widerstandsschaltung“); das Rohr war offen und lag an einer rotierenden Vorpumpe und an zwei Hochvakuumquecksilberpumpen der damaligen Bauart; zur Fernhaltung der Quecksilberdämpfe war eine Gasfalle mit flüssiger Luft angeordnet.

Bei dem benutzten Rohr gelang es durch Verlängerung der Bohrung der Lochkathode, einen kreisförmigen Brennfleck zu erhalten, während die früher untersuchten Lilienfeld-Röhre meist einen ringförmigen Brennfleck besaßen. (Bezüglich eingehender Versuche über die Beeinflussung der ringförmigen Gestalt des Brennflecks wolle man auch die Arbeiten von Swinton⁴) und Wood und Thewlis⁵) vergleichen.) — Die spektrophysischen Aufnahmen erfolgten mit Hilfe des bekannten, lichtstarken Fueßschen Quarzspektrographen (Plattengröße $6,5 \times 9$ cm), welcher scharf auf das Ultraviolett unterhalb $\lambda = 300 \text{ m}\mu$ eingestellt war und mit welchem im Gebiet 200 bis 500 $\text{m}\mu$ beobachtet werden konnte. Der Brennfleck wurde mit Hilfe eines Kollimators auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet; die photographische Platte war durch einen Bleischirm vor der direkten Einwirkung der Röntgenstrahlen geschützt. Die Anordnung von total reflektierenden Prismen oder dgl. im Strahlengang erwies sich nicht als notwendig, wie eingehende Vorversuche ergaben. Zur Verwendung gelangten blauempfindliche Hauff-Extrarapidplatten, sowie bei einigen Aufnahmen AGFA-Röntgenplatten (Entwicklungszeit: 5 Minuten, Rodinal 1:20). — Das Rohr wurde unter verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht:

a) Ergebnisse bei üblichem Betrieb des Lilienfeld-Rohres.

Das Lilienfeld-Rohr wurde „weich“ betrieben, d. h. es lagen zwischen *G* und *K* 5–10 kV und zwischen *K* und *A* 45 kV Spitzenspannung, die Stromstärke betrug etwa 2 mA. Auch bei dieser geringen spezifischen Belastung trat ein Brennfleck von blaugrauer Farbe auf.

Über die Entladungsbedingungen im Lilienfeld-Rohr ist das folgende zu bemerken: Lilienfeld glaubte, daß bei der Erzeugung der Röntgenstrahlen usw. eine Ionisation keine Rolle spielen kann — nahm er doch an, daß sein Rohr ein Vakuum von etwa 10^{-7} mm Hg aufweist. Andererseits ist es bekannt, daß das Lilienfeld-Rohr auch bei geringem Gasgehalt, welcher mit den Mitteln der damaligen Zeit kaum zu ver-

4) A. A. C. Swinton, Some experiments with cathode rays. Proc. R. Soc. 61, 79–95, 1897.

5) W. A. Wood and J. Thewlis, Behaviour of electrons in a gas tube. Nature 125, 457–458, 1930.

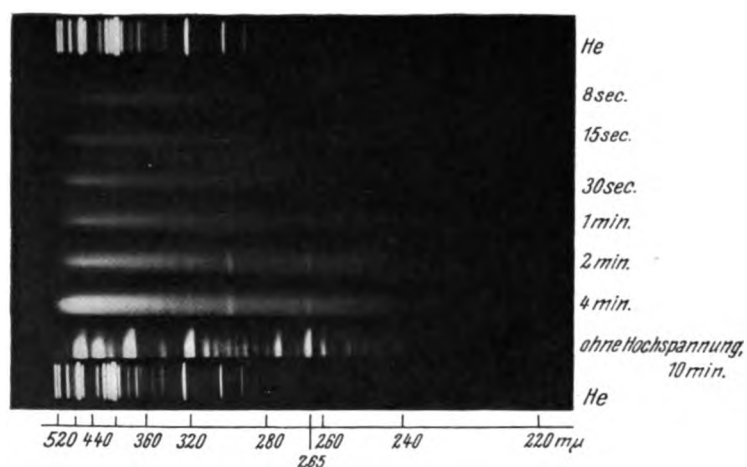


Fig. 2. Serienaufnahme des blaugrauen Brennflecklichtes mit Quarzoptik.

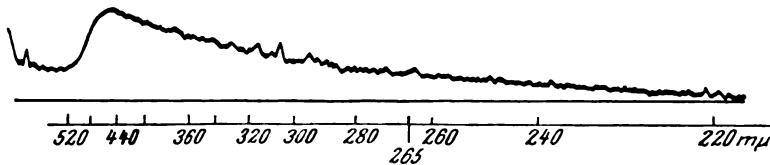


Fig. 3. Mikrophotometerkurve der Aufnahme mit 15 sec Belichtungsdauer.

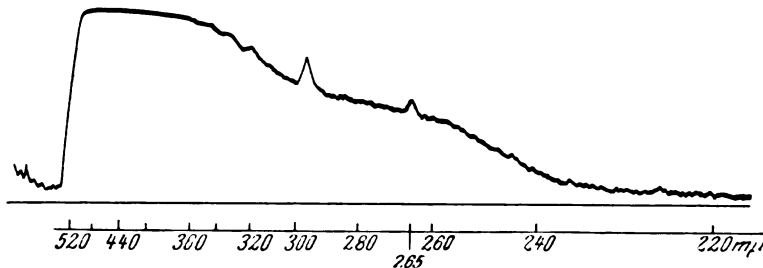


Fig. 4. Mikrophotometerkurve der Aufnahme mit 4 min Belichtungsdauer.

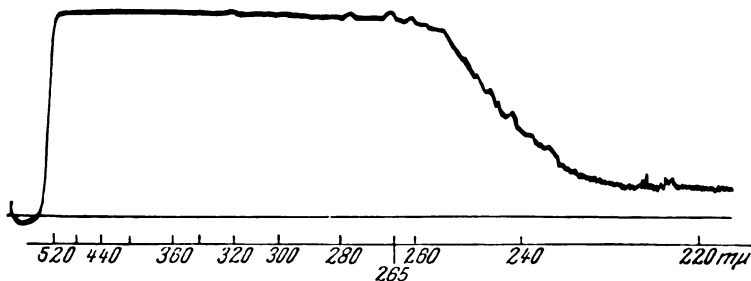


Fig. 5. Mikrophotometerkurve einer Aufnahme mit 32 min Belichtungsdauer.

meiden war, noch einwandfrei arbeitet (Lilienfeld¹⁾, Coolidge⁶⁾, Seemann⁷⁾).

Da bei dem benutzten Versuchsrohr ein Quarzfenster aufgeklebt war, wurde nur bei ständig laufenden Pumpen gearbeitet. Infolge des Fensters war es auch nicht möglich, das Glasrohr selbst vollständig auszuheizen, so daß bei den Aufnahmen — selbst nach tagelangem Pumpen — einzelne Gaslinien auftraten (besonders bei langzeitigen Aufnahmen bemerkbar). Weiterhin soll erwähnt werden, daß bei längerer Belastung die Antikathode leicht ins Glühen geriet; die Aufnahmen wurden jedoch im kalten oder doch nur mäßig erwärmten Zustand der Antikathode vorgenommen, da die blaue Farbe durch das Glühen der Antikathode anscheinend überdeckt wurde.

In Fig. 2 ist eine charakteristische Serienaufnahme des blaugrauen Brennflecklichtes mit Quarzoptik wiedergegeben, welche bei den an-

geschriebenen Belichtungszeiten erhalten ist. (Zum Vergleich sind zwei Spektren eines He-Geißlerrohres in Quarzglaskapillare auf die gleiche Platte aufgenommen, weiterhin eine später zu besprechende Aufnahme des Brennflecks ohne Hochspannung; Spaltbreite: 0,1 mm.) — Man erkennt, daß auch hier das Spektrum kontinuierlich zu verlaufen und sich mit wachsender Belichtungsdauer weiter ins Ultraviolett zu erstrecken scheint; besonders bei den langzeitig belichteten Aufnahmen treten einige Linien hervor, welche auf die Gasreste im Rohr zurückzuführen und leicht zu identifizieren sind — in erster Linie als Hg-Linien (die Aufnahmen mit längerer Belichtungsdauer wurden aus den bereits erwähnten Gründen derart erhalten, daß das Rohr wiederholt ein- und ausgeschaltet wurde).

In den Figuren 3 und 4 sind Mikrophotometerkurven der Spektren von 15 sec und 4 min Belichtungsdauer wiedergegeben, in Fig. 5 ist die Mikrophotometerkurve einer Aufnahme auf einer anderen Platte mit 32 min Belichtungsdauer dargestellt. (Mikrophotometer nach Goos und Koch⁸⁾; Ordinate: Schwärzung der Platte in

6) W. D. Coolidge, A powerful Röntgen ray tube with a pure electron discharge. Phys. Rev. **2**, 409—430, 1913.

7) H. Seemann, Die lineare Polarisation des blauen Brennflecklichtes der Lilienfeld-Röntgenröhre. Physik. Zeitschr. **22**, 581—582, 1921.

Versuch zum Nachweis der Polarisation der Röntgenstrahlen einer Lilienfeld-Röntgenröhre. Zeitschr. f. Phys. **55**, 371—373, 1929.

8) F. Goos u. P. P. Koch, Über eine Neukonstruktion des registrierenden Mikrophotometers. Zeitschr. f. Phys. **44**, 855—859, 1927.

einem willkürlichen Maßstab, Abszisse: Wellenlänge in vergrößertem Maßstab gegenüber Fig. 2; zur Ausmessung ist auf der Platte eine feine Strichmarke angebracht, welche für den ersten Anstieg der Photometerkurve verantwortlich ist.)

Aus den Photometerkurven ergibt sich eindeutig, daß das Spektrum des Brennflecks von graublauer Farbe kontinuierlich verläuft; daneben sind Andeutungen der Linien, welche durch die Spuren von Gasen verursacht sind, erkennbar. Aus den kurzzeitig belichteten Aufnahmen ergibt sich die Lage des Intensitätsmaximums zu $\lambda = 450 \text{ m}\mu$. Bei den längere Zeit belichteten Spektren ergibt sich kein scharfes Intensitätsmaximum, da die Schwärzungskurve um das Maximum herum sehr flach verläuft; hierfür ist einerseits der Umstand verantwortlich zu machen, daß bei starken Schwärzungen der Ausschlag des Fadens des Mikrophotometers nicht proportional den Schwärzungen verläuft, andererseits das bekannte Schwärzungsgesetz der photographischen Platte. Anzeichen für eine Verschiebung des Intensitätsmaximums mit wachsender Belichtungsdauer ins Ultraviolett, welche von Anderson⁹⁾ auf einen „photographischen Purkinje-Effekt“ zurückgeführt wird, konnten nicht beobachtet werden. In den Figuren 4 und 5 verläuft die Photometerkurve zunächst ziemlich gleichförmig und nur wenig geneigt zur Abszisse, dann erfolgt ein Abfall nach kürzeren Wellenlängen, welcher einerseits durch den Intensitätsabfall im Spektrum, andererseits durch die abnehmende Empfindlichkeit der Platte im kurzwelligen Ultraviolett und die wachsende Absorption des optischen Systems zu erklären ist. Ein Ende des Spektrums im Ultraviolett konnte nicht festgestellt werden. Bei der Belichtungsdauer von 32 min ist es somit möglich, das Spektrum in erheblicher Stärke zwischen 500 und 250 $\text{m}\mu$ zu beobachten. Das Spektrum erstreckt sich jedoch mindestens von 520 bis 225 $\text{m}\mu$.

Der blaugraue Brennfleck des Lilienfeld-Rohres besitzt also ein Spektrum von ähnlicher Ausdehnung wie verschiedene andere Lichtquellen, deren Kontinuum sich weit ins Ultraviolett erstreckt (kontinuierliches Wasserstoffspektrum, Unterwasserfunken usw.) — vgl. beispielsweise die zusammenfassende Darstellung bei Finkelburg¹⁰⁾. Im Gegensatz zu diesen zeigt er jedoch bei hochevakuiertem Rohr ein reines Kontinuum, bei welchem keine Linien oder

Banden auftreten. Vgl. auch die bei Lilienfeld¹⁾ und Lilienfeld und Rother³⁾ wiedergegebenen Spektren, welche mit Glasoptik an abgeschmolzenen Rohren erhalten wurden.

Die Lage des Intensitätsmaximums des Brennflecklichtes würde auf einen Körper von sehr hoher Temperatur deuten, wenn man die blaugraue Strahlung als Temperaturstrahlung eines schwarzen Körpers auffassen wollte. Eine derartige Annahme dürfte jedoch nicht zulässig sein, da die blaue Strahlung visuell nur solange beobachtet wird, wie die Antikathode kalt oder doch nur mäßig erwärmt ist. Lilienfeld stellte daher die Theorie auf, daß der Antikathode ein „Elektronenschwarm“ vorgelagert bzw. daß eine Doppelschicht im Brennfleck vorhanden ist, welche durch die aufprallenden Elektronen in lebhafter Temperaturbewegung versetzt sein soll; wesentlich soll hierbei das Aufprallen der Kathodenstrahlen hoher Geschwindigkeit sein, welche durch die Hochspannung zwischen Lochkathode des Rohres und Antikathode beschleunigt werden. — Im folgenden Kapitel wird gezeigt werden, daß diese Annahme nicht zutrifft.

b) Ergebnisse bei Betrieb des Lilienfeld-Rohres ohne Hochspannung zwischen Lochkathode und Antikathode.

Legt man nur zwischen Glühdraht *G* und Lochkathode *K* des Lilienfeld-Rohres (Fig. 1) eine Spannung von 5–10 kV an und schaltet zwischen *K* und Antikathode *A* die Hochspannung nicht ein, so tritt ebenfalls auf der Antikathode ein Brennfleck von blaugrauer Farbe auf; er zeigt jedoch eine geringere Flächenhelligkeit, ist größer und weniger scharf begrenzt als der bei normalem Betrieb des Rohres erhaltene. Bei längerer Benutzung des Rohres ohne Hochspannung gerät ebenfalls die Antikathode — allerdings erst nach bedeutend längerer Zeit als unter üblichen Bedingungen — ins Glühen, ein Zeichen dafür, daß auch bei dieser Art von Betrieb ein Bombardement derselben stattfindet.

Das Spektrum des blaugrauen Brennflecklichtes zeigt jetzt ein verändertes Aussehen gegenüber dem bei üblichem Betrieb erhaltenen Kontinuum, in welchem nur einige Linien — bei geringem Gasgehalt des Rohres — angedeutet sind. Man erkennt jetzt — vgl. die obige Fig. 2 — in der Hauptsache Linien, welche stark verbreitert und auf den Gasgehalt des Rohres zurückzuführen sind; daneben tritt jedoch noch ein kontinuierlicher Untergrund auf. In Fig. 6 ist die Mikrophotometerkurve des beim Betrieb ohne Hochspannung erhaltenen Spektrums in der gleichen Darstellung wie oben wiedergegeben, aus

9) W. Anderson, Die physikalische Natur der Sonnencorona IV, Zeitschr. f. Phys. **37**, 342–366, 1926.

10) W. Finkelburg, Kontinuierliche Gasspektren. Physik. Zeitschr. **31**, 1–25, 1930.

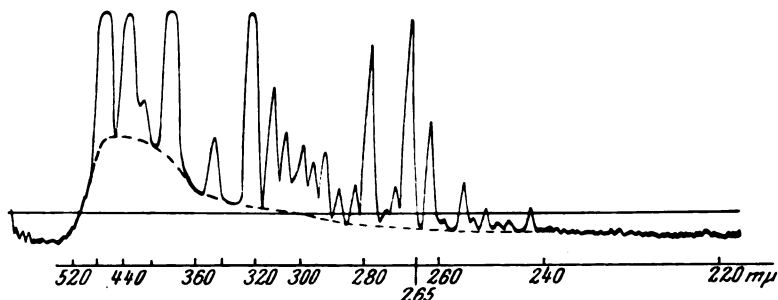


Fig. 6. Mikrophotometerkurve der Aufnahme ohne Hochspannung mit 10 min Belichtungsdauer.

welcher deutlich der Verlauf des Kontinuums zu ersehen ist (vgl. die gestrichelt eingezeichnete Kurve). Das kontinuierliche Spektrum erstreckt sich hiernach von 520 bis 320 $m\mu$, die Lage des Intensitätsmaximums ist nicht genau festzustellen, da sich ihm einige stark verbreiterte Linien überlagern, doch dürfte es bei etwa 450 $m\mu$ liegen. Durch Verlängerung der Belichtungszeiten ist es auch hier möglich, die Stärke des Spektrums zu erhöhen und seine Begrenzung weiter ins Ultraviolett zu verschieben, ohne daß eine kurzwellige Grenze erreicht wird.

Es zeigt sich somit, daß bei normalem Betrieb des Lilienfeld-Rohres und bei Betrieb ohne Hochspannung zwischen Lochkathode und Antikathode das gleiche Kontinuum erhalten wird, welches sich in beiden Fällen nur in seiner Intensität bei gleicher Belichtungszeit unterscheidet; es genügt also — entgegen der Annahme von Lilienfeld — zur Erzeugung des Kontinuums auf der Antikathode das Anlegen einer Spannung zwischen Glüh- und Lochkathode.

Wie bereits erwähnt, stellte Lilienfeld die Theorie auf, daß das Auftreten des blaugrauen Brennflecklichtes und eines Teiles des kontinuierlichen Röntgenspektrums auf eine Temperaturbewegung der Elektronen vor der Antikathode zurückzuführen ist. Nach den heutigen physikalischen Anschauungen dürfte jedoch diese Vorstellung nicht mehr haltbar sein. — In Zusammenhang mit anderen Untersuchungen, über welche bisher nur eine vorläufige Mitteilung von F. Rother und W. M. Cohn¹¹⁾ erfolgt ist, sowie mit anderen Messungen, über welche noch eingehend berichtet werden wird, wird dargelegt werden, daß beim Lilienfeld-Rohr positive Ionen und Elektronen zusammenwirken und das blaugraue Brennflecklicht mit kontinuierlichem Spektrum auf der Antikathode hervorbringen.

11) F. Rother und Willi M. Cohn, Über das Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums im Blauen und Ultravioletten an Metalloberflächen. Naturw. 18, 155—156, 1930.

IV. Zusammenfassung und Schlußbemerkung.

Es zeigt sich somit, daß die sichtbare blaugraue Brennfleckstrahlung der Lilienfeld-Röntgenröhre ein kontinuierliches Spektrum besitzt, welches ein Intensitätsmaximum bei $\lambda = 450 m\mu$ aufweist und welches sich von mindestens 520 bis 225 $m\mu$, wahrscheinlich jedoch weiter ins Ultraviolett erstreckt. Es konnte nachgewiesen werden, daß das kontinuierliche Spektrum auch dann auftritt, wenn nur zwischen Glühdraht und Lochkathode Spannung angelegt und wenn die Hochspannung zwischen Lochkathode und Antikathode nicht eingeschaltet wird. Es ist wahrscheinlich, daß das Auftreten des Kontinuums bei Lilienfeld-Röhren auf dem Zusammenwirken von Elektronen und Ionen beruht.

Schließlich soll darauf hingewiesen werden, daß hier eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum vorliegt, welche bei geeigneter Anordnung für spektroskopische Untersuchungen usw. im Blauen und Ultravioletten verwendet werden kann; wesentlich ist es, daß im Gegensatz zu anderen Lichtquellen mit einem kontinuierlichem Spektrum, welches sich weit ins Ultraviolett erstreckt, keine Linien oder Banden auftreten.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität, Mai 1930.

(Eingegangen 5. Juni 1930.)

Studien über den Mechanismus des Lichtbogens.

Von R. Seeliger und H. Wulfhekel.

III. Über Bogenentladungen bei tiefen Drucken.

Veranlassung zu den im folgenden beschriebenen Versuchen gaben einerseits die von Ratner und Newman¹⁾ mitgeteilten Beobachtungen an sog. Hochvakuumbogen und andererseits eigene Beobachtungen am Kohlebogen²⁾. Ratner und

1) S. Ratner, Nature 120, 548, 1927; F. H. Newman, Phil. Mag. 1, 940, 1926; 2, 796, 1926; 6, 811, 1928.

2) R. Seeliger und H. Schmick, Physik. Zeitschr. 28, 605, 1927.

Newman haben Bogenentladungen an Kathoden aus den verschiedensten Metallen beschrieben, die nach der Zündung durch eine Hochspannungshilfsentladung stabil und stationär bei Gasdrücken bis herab zu 0,001 mm Hg und weniger brannten; eine merkliche Verdampfung des Elektrodenmaterials fand dabei nach den Angaben Ratners nicht statt, aber die Brennspannung von der Größenordnung 20 Volt bei Stromstärken bis zu 30 Amp. und die Existenz einer fast punktförmigen kathodischen Ansatzstelle der Entladung wurden als Merkmale einer echten Bogenentladung gedeutet. Die eigenen Beobachtungen an Kohlebogen bezogen sich auf die Änderungen im Aussehen des Kathodenbrennflecks und zeigten, daß mit abnehmendem Druck die Größe des Brennflecks zunimmt (also die Stromdichte abnimmt), bis dann bei einem von der Stromstärke abhängenden kritischen Druck der Brennfleck sich plötzlich zusammenzieht auf eine fast punktförmige und unruhig auf der Kathodenoberfläche umherlaufende Ansatzstelle, die mit den von Ratner und Newman beschriebenen Erscheinungen scheinbar große Ähnlichkeit hat.

Als Entladungsgefäß diente ein Metallrohr von etwa 10 cm Durchmesser, in das von hinten der Halter für die Kathode und die durch einen Schliff drehbare Anode eingeführt waren und das vorne verschlossen war durch eine mit Hilfe eines

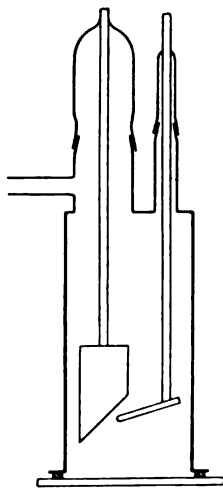


Fig. 1.

Gummirings auf einen Flansch aufgedichtete Spiegelglasplatte (Fig. 1). Das ganze Gefäß war zur Kühlung unter eine Wasserbrause gesetzt. Die Kathoden bestanden aus ungefähr 2 cm dicken zylindrischen Scheiben von etwa 1 cm Querschnitt aus den zu untersuchenden Substanzen, die vorne in glatter Fläche abgeschrägt waren. Auf dieser Fläche setzt sich die kathodische Ansatzstelle der Entladung fest und konnte

im Projektionsbild bzw. im Fernrohr oder Mikroskop beobachtet werden. Als Füllgas diente Luft, Stickstoff oder Wasserstoff. Der Druck konnte mit einer Ölpumpe bzw. einer Diffusionspumpe in kurzer Zeit von Atmosphärendruck bis herab zu weniger als 10^{-4} mm erniedrigt und jeweils mit einem Schenkelmanometer bzw. einem McLeod gemessen werden. Als äußere EMK diente das Lichtnetz von 440 Volt mit entsprechenden Vorschaltwiderständen; beschränkt durch die verfügbaren Mittel erstreckten sich unsere Versuche bis jetzt allerdings nur bis zu Stromstärken von 10 Amp. hinauf, auf welchen Bereich sich also alle folgenden Angaben beziehen. Bemerkt sei noch, daß es für alle im folgenden beschriebenen Beobachtungen bei tiefen Drücken gleichgültig war, ob die Entladung bei höherem Druck gezündet und dann der Druck allmählich auf den jeweils gewünschten Wert erniedrigt wird oder ob zuerst dieser niedrige Druck eingestellt und dann die Entladung gezündet wird. (Die Zündung wird stets vorgenommen durch Entfernung der sich anfangs berührenden Elektroden voneinander; aus welchem Material die Anode besteht, ist ohne merklichen Einfluß, benutzt wurden zuletzt meist Kohlestäbchen von etwa 5 mm Dicke.) Daß man also die zu untersuchende Entladungsform unmittelbar zünden darf und es nicht nötig ist, daß sie sich erst aus anderen Formen infolge kontinuierlicher Druckverminderung entwickelt, ist aus folgenden Gründen wichtig. Es ist nämlich nicht immer zu vermeiden, daß die Elektroden in der Entladung kleine Mengen von Gas abgeben und es ist dann schwer, trotz dieser Gasabgabe den Druck auf einen gewünschten niedrigen Wert zu halten. Deshalb muß man mitunter so vorgehen, daß man — und dies gerade bei den am meisten interessierenden tiefsten Drücken — die Entladungserscheinungen sogleich nach der Zündung beobachtet. Ablesungen am Manometer vor der Zündung und nach dem Versuch liefern dabei natürlich eine erwünschte Kontrolle über eine evtl. Gasabgabe und über die zulässige Versuchsdauer.

Als Kathodensubstanzen wurden untersucht Reinkohle, Graphit, Magnetit, Mischungen aus Reinkohle mit 10 Proz., 30 Proz. und 70 Proz. Kupfer¹⁾, Reinkupfer, Aluminium, Eisen und Eisen mit einer oberflächlichen Schmelzschicht von Eisenoxyden. Die Ergebnisse der zahlreichen Beobachtungen lassen sich am besten übersehen, wenn man diese Substanzen einteilt in Gruppen je nach den auf der Kathode sich abspielenden Erscheinungen, und zwar sind es zwei typische

¹⁾ Die Kupfer-Kohlekathoden wurden für uns im Forschungslaboratorium in Siemensstadt hergestellt, wofür wir Hr. Gerdien auch hier unseren besten Dank aussprechen.

Eigenschaften der Entladung, die zur Kennzeichnung dieser Gruppen dienen. Die eine betrifft die Veränderungen des Brennflecks mit abnehmendem Druck, wie sie in der genannten früheren Untersuchung bereits an Kohlekathoden aufgefunden worden waren und in einer Zunahme der Brennfleckgröße mit nachfolgender plötzlicher Kontraktion bestehen. Die Entladung bleibt dabei stets eine Bogenentladung, gekennzeichnet durch eine weit unterhalb des normalen Kathodenfallwertes liegende Brennspannung. Die andere betrifft den Umschlag der Bogenentladung in eine Glimmentladung. Dies äußert sich darin, daß bei einem bestimmten (genügend kleinen) Druck an Stelle des Kathodenbrennflecks mehr oder minder plötzlich auf der Kathode die ihre ganze Oberfläche überziehende kathodische Glimmhaut erscheint und zugleich die Brennspannung auf einen Wert ansteigt, der mindestens 10 Mal größer ist als die Brennspannung der Bogenentladung. Es zeigen nämlich einerseits nicht alle der genannten Stoffe die Vergrößerung des Brennflecks mit nachfolgender Kontraktion, sondern bei einigen behält der Brennfleck stets, d. h. bei allen Drucken, das fast punktförmige Aussehen, das er bei Atmosphärendruck hatte, bzw. bei den übrigen Substanzen nach der Kontraktion wieder annimmt. Und andererseits tritt nicht bei allen Substanzen der Umschlag in die Glimmentladung ein, sondern es bleibt bis herab zu den tiefsten Drucken von weniger als 10^{-3} mm Hg die Bogenentladung bestehen; nur bei diesen Stoffen existiert also ein Hochvakuumbogen entsprechend den Angaben von Ratner und Newman. Es sind demgemäß (überhaupt nur) die folgenden Kombinationen möglich:

	Brennfleck- änderung	Umwandlung in Glimmentladung
A)	Nein	Ja
B)	Ja	Nein
C)	Nein	Nein
D)	Ja	Ja

Die genannten Kathodensubstanzen ordnen sich nun folgendermaßen in diese vier Gruppen ein:

- A) Metalle einschließlich Eisenoxyd, (Graphit);
- B) Reinkohle, Kohle + 10 Proz. Cu, Kohle + 30 Proz. Cu;
- C) Kohle + 70 Proz. Cu, Magnetit, (Graphit);
- D) Nicht beobachtet

Graphit nimmt in gewissem Sinn eine Mittelstellung zwischen den Gruppen A und C ein insofern, als zwar keine Brennfleckänderung eintritt, aber bei größeren Stromstärken ($> ca.$

5 Amp.), jedoch nur bei diesen und stets nur für kurze Zeit ein Bogen auch bei den tiefsten Drucken, erhalten werden kann, im Gegensatz zu Metallen, wo es überhaupt nicht gelang, einen Bogen zu erhalten (bis hinauf zu Stromstärken von 10 Amp.) und im Gegensatz zu Kohle oder Kohle + 10 Proz. bis + 70 Proz. Cu, wo der Bogen dauernd bestehen bleibt. Es schlägt der Bogen an Graphit stets (auch noch bei 10 Amp.), nach kurzer Zeit (maximal 15–20 sec) in die Glimmentladung um.

Die Kontraktion des Brennflecks nach vorhergehender Vergrößerung (Gruppe B) tritt ein bei Drucken von der Größenordnung 10 mm Hg, die wie früher schon gefunden, von der Stromstärke abhängen. Wesentliche Unterschiede zwischen den unter B genannten Substanzen konnten hinsichtlich des kritischen Druckes nicht beobachtet werden; vielleicht liegen die kritischen Drucke bei den Kohle-Kupfermischungen etwas tiefer als bei Reinkohle, wie dies im Sinn eines Übergangs Kohle-Metall liegen würde. Der Umschlag in die Glimmentladung (Gruppe A) liegt in Luft ebenfalls bei Drucken von der Größenordnung 10 mm, in Wasserstoff bei Drucken von der Größenordnung 10 cm; ob Oxydbildung in Luft oder das bessere Wärmeleitvermögen in Wasserstoff diese Unterschiede bedingen, möge dahingestellt bleiben.

Die Betrachtung der beiden Tabellen legt es nahe, anzunehmen, daß die Umwandlung in eine Glimmentladung bzw. die Fähigkeit einer Kathodensubstanz, Hochvakuumbogen zu ermöglichen, eine Angelegenheit des Wärmeleitvermögens der Kathodensubstanz ist; ist das Wärmeleitvermögen groß, so kann sich kein Bogen bilden und umgekehrt. Die Brennfleckveränderung andererseits scheint gebunden zu sein an eine (allerdings noch unbekannte) Eigenschaft der Oberfläche, wofür z. B. auch spricht, daß an Kohle in Wasserstoff, Luft und Stickstoff diese Brennfleckveränderung stattfindet, nicht aber in Edelgasen. Wenn diese Vermutungen zutreffen, so müßte es möglich sein, eine Substanz der Gruppe B in eine Substanz der Gruppe D zu verwandeln dadurch, daß man ihre Oberflächenbeschaffenheit zwar unverändert läßt, daß man aber die Wärmeableitung vergrößert; es müßte also möglich sein, künstlich eine Substanz der Gruppe D zu erzeugen. Dies hat sich nun in der Tat bestätigt. Wenn man eine hinreichend dünne Kohleplatte (Dicke 0,04 cm) als Kathode benutzt (Fig. 2a), so verhält sie sich wie Kohle, d. h. sie zeigt die Brennfleckveränderung, aber keinen Umschlag in die Glimmentladung. Wenn man jedoch dieselbe Kohleplatte auf eine massive Kupferunterlage dicht auflegt (Fig. 2b) und dadurch für starke Wärmeableitung sorgt, so erhält man die Brennfleckveränderung

und zugleich die Umwandlung in die Glimmladung. Man hat es dann also zu tun mit einer Kohleoberfläche, aber zugleich mit einer gewissermaßen metallisch guten Wärmeableitung. Es scheint uns dieser Versuch recht überzeugend zu zeigen, daß die oben ausgesprochene Vermutung einen wesentlichen Punkt richtig erfaßt.

Für die Fähigkeit eines Kathodenmaterials zur Ausbildung eines Hochvakuumbogens wäre

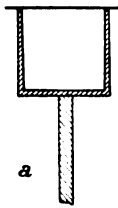


Fig. 2 a.

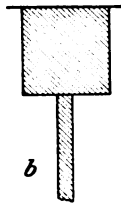


Fig. 2 b.

also maßgebend das Wärmeleitvermögen, aber es ist klar, daß man mit dieser Faustregel nicht mehr als einen der wesentlichen Faktoren erfaßt. So ist längst bekannt, daß man auch an manchen Metallen (*Hg*, *Zn*, *Cd* und dgl.) ohne jede Schwierigkeit einen Hochvakuumbogen erhalten, oder genauer gesagt im Hochvakuum zünden kann. Alle diese Metalle sind nun ausgezeichnet durch hohe Dampfdrucke, so daß die Vermutung nahe liegt, daß neben dem Wärmeleitvermögen auch der Dampfdruck der Kathodensubstanz eine wesentliche Rolle spielt. Der folgende Versuch dürfte geeignet sein, dies anschaulich zu zeigen. Zink hat ein sogar etwas besseres Wärmeleitvermögen als Zinn, aber der Dampfdruck des Zinks ist, soweit überhaupt Messungen vorliegen, außerordentlich viel größer als der des Zinns. Wir haben nun in Übereinstimmung damit an einer Zinkkathode ohne Mühe einen Bogen im Hochvakuum zünden können, nicht aber an einer Zinnkathode. Wie die Konkurrenz der beiden Eigenschaften, des Wärmeleitvermögens und des Dampfdrucks, im einzelnen in jedem speziellen Fall sich auswirkt, ist qualitativ ohne weiteres zu übersehen, die langwierige quantitative Diskussion aber dürfte kaum von Interesse sein. Weitere wesentliche Faktoren sind natürlich auch die Stromstärke und in gewissem Umfang die Oberflächenbeschaffenheit der beiden Elektroden, weil von ihnen die Dampfmenge abhängt, die bei der Entfernung der Elektroden voneinander gebildet wird. Und nun scheinen uns auch die Ergebnisse ganz verständlich zu werden, die Sorensen und Mendenhall¹⁾ in einer technisch sehr bedeutungsvollen Untersuchung über Hochleistungsschalter erhalten haben. Bei größeren

Schaltleistungen ist es bekanntlich an jedem Kathodenmetall möglich, auch im Hochvakuum einen Bogen zu bekommen, aber die beiden genannten Forscher haben nun zeigen können, daß dabei die aus den Elektroden entweichenden okkludierten Gase von wesentlicher Bedeutung sind; sie übernehmen sozusagen die Rolle des Kathodendampfes und ermöglichen zunächst die Existenz des Schaltbogens.

Unsere Beobachtungen an Metallen stehen noch in Widerspruch mit den Befunden von Ratner und Newman, die gerade an Metallkathoden Hochvakuumbogen beobachtet zu haben angeben; und zwar gilt dies sicher zum Teil auch für den in unseren Versuchen benutzten Stromstärkebereich von 2 bis 10 Amp. der sich in den größeren Stromstärkewerten noch überdeckt mit den von Ratner benutzten. Es war deshalb notwendig, die Versuche von Ratner und Newman zu wiederholen und dies geschah mit demselben Entladungsgefäß wie früher (Fig. 1), in dem nun nur nach der Vorschrift Ratners die Kathode mit einem als Anode dienenden Netzkäfig umgeben wurde und eine mit dem Gehäuse verbundene Hilfselektrode als Zündelektrode diente. Nach allen von uns angestellten vielfach variierten Versuchen sind wir zu dem Ergebnis gekommen, daß eine Reproduktion der Ergebnisse von Ratner nicht möglich war. Nur gelegentlich (unter noch unbekannten und nicht reproduzierbaren Bedingungen) fielen die Versuche positiv im Sinne Ratners aus, vielleicht dann, wenn die Kathode von einem unmittelbar vorhergehenden Versuch noch heiß war oder noch Gasreste im Entladungsgefäß übriggeblieben waren.

Der Notgemeinschaft und dem Elektrotechnischen Verein Berlin für die gewährten Unterstützungen zu danken ist uns eine angenehme Pflicht.

Anhang: Ein Versuch zur Theorie des Stoltbogens.

Im Zusammenhang mit einer theoretischen Untersuchung über die Erwärmung der Kathode eines rotierenden Bogens, die a. a. O. veröffentlicht werden soll, wollen wir noch ganz kurz über einen Versuch an einem Bogen berichten, der genau nach den von Stolt gegebenen Vorschriften zwischen einer feststehenden Stabanode und einer rotierenden Kupferscheibe als Kathode erzeugt wurde. Bekanntlich bietet ein solcher Bogen (Stoltbogen) für die thermische Theorie der Bogenentladung noch immer erhebliche und nicht überwundene Schwierigkeiten. Güntherschulze hat gelegentlich die Vermutung geäußert, daß sich auf der Kathode eine Oxydschicht bilden und dank ihres geringen Wärmeleitvermögens die Existenz des Stoltbogens er-

1) H. E. Mendenhall, Phys. Rev. **29**, 754, 1927. W. Sorensen u. H. E. Mendenhall, Amer. Journ. Electr. Eng. **45**, 1203, 1926.

möglichen könnte. Es ist zwar wenig wahrscheinlich, daß so die Entstehung des Stoltbogens verständlich gemacht werden kann, aber es schien uns doch nützlich zu sein, dies genauer zu untersuchen. Wir haben deshalb den Bogen in einer reinen Wasserstoffatmosphäre erzeugt. Benutzt wurde dazu das Gefäß einer rotierenden Gaedepumpe, in die an Stelle der Porzellantrommel eine Kupferscheibe eingesetzt worden war, die als Kathode diente. Die Anode konnte mit Hilfe eines Schliffes zwecks Zündung mit der Kathode in Berührung gebracht und dann automatisch bis auf die gewünschte Entfernung zurückgezogen werden; ein seitliches Fenster erlaubte, die Entladung im vergrößerten Projektionsbild zu beobachten. Durch das Gefäß strömte dauernd reiner Wasserstoff in langsamem Strom. Wir konnten so für die von Stolt angegebenen Betriebsbedingungen (Bogenlänge, Stromstärke, Lineargeschwindigkeit der Kathode) ohne wesentliche Schwierigkeiten echte Bogenentladungen erzeugen und stationär unterhalten und dabei feststellen, daß zwar auf der Kathode — wie dies auch Stolt angab — eine schwache Brenns spur entsteht, daß diese Brenns spur aber lediglich sichtbar wird, weil das nach wie vor vollkommen blanke Metall durch die Entladung etwas aufgeraut wird. Im Mikroskop zeigt die Kathodenoberfläche in der Brenns spur dasselbe gleichmäßig mattierte und sicher rein metallische Aussehen, wie es z. B. auch in der Glimmentladung durch die Kathodenzerstäubung entsteht. Damit dürfte gezeigt sein, daß Oxydschichten nicht notwendig verantwortlich gemacht werden können für die Existenz des Stoltbogens.

(Eingegangen 7. Juni 1930.)

Über die Ramanbanden des Wassers.

Von Walther Gerlach.

Mit Tafel XIV—XVIII.

In einer soeben erschienenen Notiz glaubt Herr E. H. L. Meyer¹⁾ zu beweisen, daß die von Dadiou und Kohlrausch²⁾ und kurz nachher von mir³⁾ behauptete Struktur der Ramanbanden des Wassers nicht reell sei, sondern „daß es sich hierbei um eine optische Täuschung handeln muß“. Ehe ich meine Versuchsergebnisse veröffentlichte, hatte ich mich selbstverständlich davon überzeugt, daß die Unterteilung der Bande

reell ist, und zwar sowohl subjektiv durch Abdecken der Umgebung, als auch objektiv mit dem Photometer. Zur Erlangung eines sicheren Ergebnisses muß man allerdings einen gut justierten Spektrographen genügender Dispersion haben und ein brauchbares Photometer in vernünftig überlegter Schaltung. So hat es z. B. keinen Sinn, eine Spektralaufnahme mit einem Spalt von $20\ \mu$ und die Photometrierung mit einem Spalt von $50\ \mu$ zu machen. Darüber hinaus vermute ich, daß das Zeiss'sche Photometer so geschaltet war, daß eine geringe Schwärzungsdifferenz, wie sie in den Doppelbanden des Wassers vorliegt, gar nicht sicher gemessen werden konnte. In der bisher gebräuchlichen Schaltung ist ein Photozellenphotometer wie das Zeiss'sche nämlich für die Photometrierung geringer Kontraste meist ungeeignet. Wir haben festgestellt, daß dieses nur mit besonderer, von Herrn Hörtensteiner im hiesigen Institute ausgearbeiteter Schaltung durch geeignete Einstellung der Empfindlichkeitskurve des Photometers gelingt.

I. Die Struktur der blauen H_2O -Ramanbande.

Zum Beweis der Realität der Doppelbande gebe ich im folgenden einige Originalaufnahmen sowie einige Photometerkurven der blauen Doppelbande¹⁾.

Die Aufnahmebedingungen sind die folgenden: Dispersion bei $4700\ 35$ bzw. $24\ \text{\AA}$ pro mm bei zwei Spektrographen; der Spalt zwischen 20 und $40\ \mu$ bei verschiedenen Aufnahmen, der Photometerspalt am Ort der Platte $1,5\ \text{mm}$ lang und 10 oder $20\ \mu$ (bei verschiedenen Photometrierungen) breit. Der kleine Spektrograph konnte nur in beschränktem Bereich scharf justiert werden; es lag 4700 im Minimum der Ablenkung.

Die Figuren 1—4 stellen dar:

- 1 a Wasser mit großer Dispersion (Aufn. 106);
- 1 b Wasser + $NaNO_3$ mit kleiner Dispersion (Aufn. 47);
- 1 c Wasser + $NaNO_3$ mit großer Dispersion (Aufn. 103).

Sämtliche Aufnahmen zeigen die Wasserbande zwischen 4358 und 4916 doppelt.

- 2 a H_2O (Aufnahme 2) Phot. 6:1 mit ungeeigneter Schaltung.
- 2 b H_2O + $10\ \text{mol LiCl}$ (Aufn. 3); Phot. 6:1 mit ungeeigneter Schaltung;
- 2 c entspr. 2 a; Phot. 1:1 mit ungeeigneter Schaltung;

1) E. H. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **31**, 510, 1930.

2) Dadiou u. Kohlrausch, Naturwissenschaften **17**, 625, 1929.

3) W. Gerlach, Naturwissenschaften **18**, 68, 1930; Naturwissenschaften **18**, 182, 1930.

1) Leider vermißt man in der Arbeit von Meyer sowohl Angaben über die Dispersion des Spektrographen als auch Angaben über den Abszissenmaßstab seiner Photometerkurven.

2 d entspr. 2 b; Phot. 1:1¹⁾ mit ungeeigneter Schaltung.

Man sieht auf 2 a und 2 c ein breites, auf 2 b und 2 d ein scharfes Maximum; das letztere hat die Wellenlänge des langwelligen Randes des breiten H_2O -Maximums auf 2 a.

3 H_2O (Aufnahme 5) jedoch mit geeigneter Schaltung des Photometers. Phot. 1:1. Die Ramanbande R_1 bei 4650–4690 ist doppelt. Die Ramanbande R_2 ist nicht aufgelöst (s. Text Abschnitt III b).

4 a $H_2O + 12 \text{ mol } LiNO_3$; Phot. 1:1, (Aufn. 42, I);

4 b $H_2O + 12 \text{ mol } LiNO_3$; Phot. 6:1, (Aufn. 107);

4 c $H_2O + 8 \text{ mol } NaNO_3$; Phot. 6:1, (Aufn. 68);

4 d $H_2O + 8 \text{ mol } NaNO_3$; Phot. 3:1, (Aufn. 68);

auf allen Platten ist die Ramanbande 4650–4690 des Wassers doppelt.

Es kann wohl gar keinem Zweifel unterliegen, daß die behauptete Struktur reell ist: Die blaue, von Hg 4047 herrührende Ramanbande des Wassers ist eine Doppelbande. Die okulare Messung liefert für den Abstand der Maxima der Doppelbande $\sim 35 \text{ \AA}$ (± 5). Wenn Herr Meyer als besonderen Beweis für seine Ansicht anführt, daß bei einem Abstand der Maxima der blauen Bande von etwa 30 $\text{\AA}$, bei den ultravioletten Banden (wegen Zunahme der Dispersion) eine Trennung hätte „unbedingt“ erreicht werden müssen, so muß ich ihn darauf aufmerksam machen, daß der Ramaneffekt nicht ein $\Delta\lambda$ -, sondern ein $\Delta\nu$ -Effekt ist.

II. Die Abhängigkeit der Struktur der blauen H_2O -Ramanbande von Salzen im Wasser.

Mittlerweile hat Rao²⁾ ja auch die Struktur der Bande erhalten und beschrieben. Ich kann auf meinen Aufnahmen von reinem Wasser die dritte Teilbande, die Rao in wäßriger Salpetersäure angibt, nicht mit Sicherheit erkennen; auf Aufnahmen von konzentrierten Nitratlösungen ist an der von Rao angegebenen Stelle deutlich eine Bande erkennbar, gar nicht aber auf Aufnahmen von Chloridlösungen. Die Zuordnung dieses dritten (auf der langwelligen Seite der Doppelbande liegenden) Intensitätsmaximums ist aber nicht sicher (vgl. Abschnitt III a). Die Realität der Doppelbande folgt besonders auch aus der Änderung der Intensität und der Lage ihrer Maxima in verschiedenen Salzlösungen. Als Herr Meyer seine Arbeit abschloß, war eine dies-

bezügliche Mitteilung von mir¹⁾ schon erschienen, so daß er allein daraus schon hätte schließen können, daß seine Versuche ungeeignet waren. Ich habe meine Messungen über diesen Effekt noch nicht abgeschlossen, muß aber trotzdem zum Beweis meiner Behauptung jetzt einige Daten geben. Fig. 5 zeigt eine Aufnahme mit einer konzentrierten $LiCl$ -Lösung, welche nur noch die langwellige Komponente der Doppelbande zeigt²⁾. Die Intensität des kurzwelligen Teils

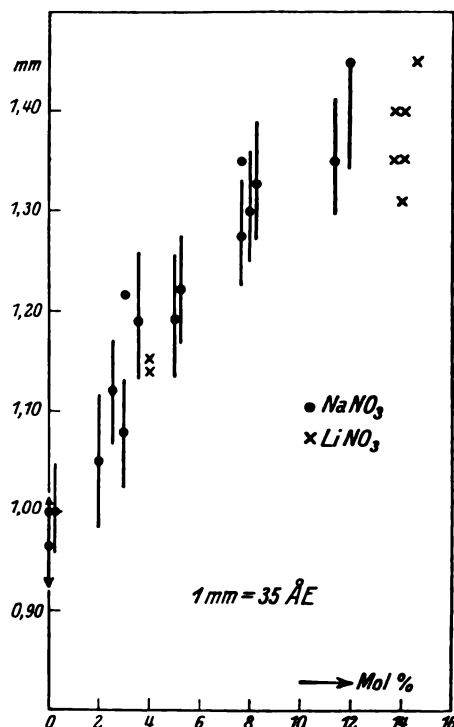


Fig. 6.

nimmt mit zunehmender Konzentration kontinuierlich ab, und verschwindet bei etwa 5 Mol

1) W. Gerlach, Naturwissenschaften **19**, 182, 1930.

2) In einer Notiz von Pringsheim und Schlivitsch, Zeitschr. f. Phys. **60**, 581, 1930 ist eine Angabe meiner ersten Mitteilung mißverstanden worden. Der Vergleich mit der vorläufigen Mitteilung von Meyer und Port (Physik. Zeitschr. **30**, 170, 1929) bezog sich nur auf die Struktur der Einzelbanden, nicht auf das Intensitätsverhältnis der blauen zur violetten. Letztere Bande war in meinen $LiCl$ -Aufnahmen auffällig schwach, in der Tat, wie Pringsheim und Schlivitsch vermuteten, durch Absorption, wie ich auch später festgestellt habe. Ich muß auch noch ein Zitat in dieser Arbeit berichtigen: Pr. und Sch. zitieren zwei Arbeiten von Rao; aber nur die eine bezieht sich auf den Ramaneffekt (J. R. Rao), die andere, von A. S. Rao, behandelt das Spektrum des Bleis! Über die Struktur der einzelnen Banden machen die Verfasser keine Angaben, hierzu würde auch die Güte der reproduzierten Aufnahmen nicht ausreichen.

1) Auf Figur 2 d steht versehentlich 6:1.

2) J. R. Rao, Nat. S. 762, 1929; S. 600, 1930; Proc. Roy. Soc. A. **127**, 279, 1930.

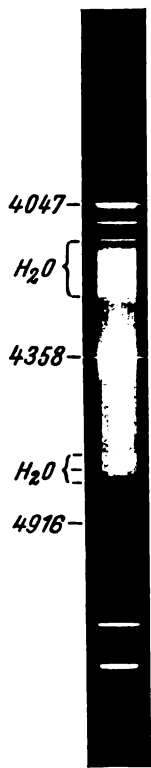


Fig. 1a.

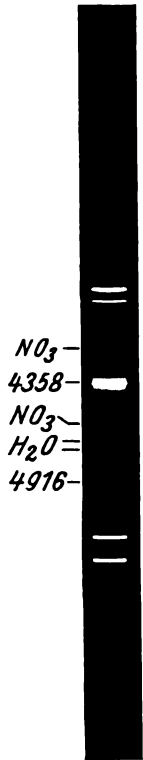


Fig. 1b.

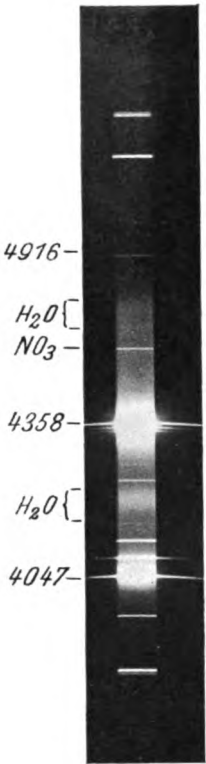


Fig. 1c.

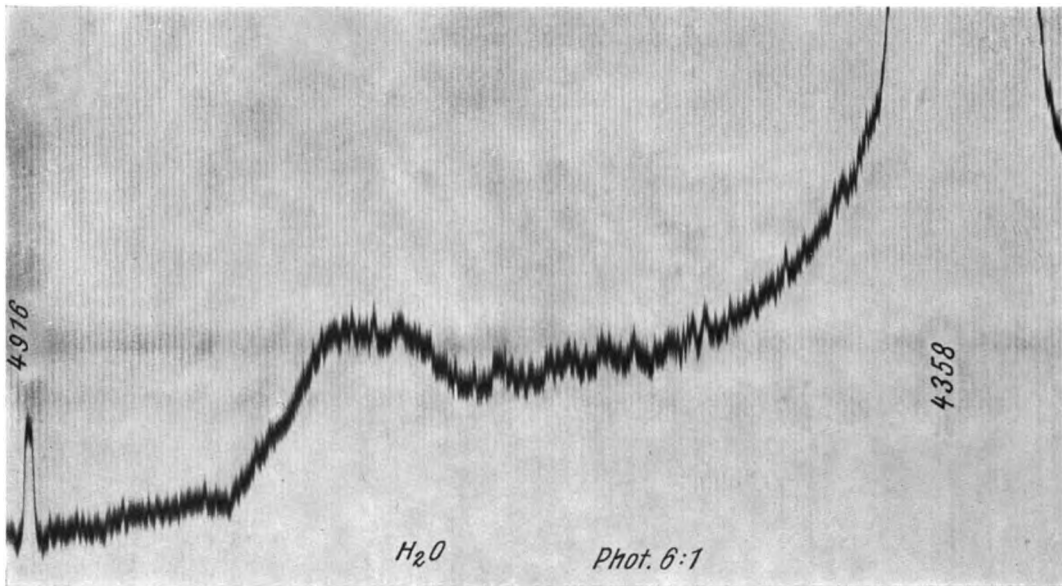


Fig. 2a.

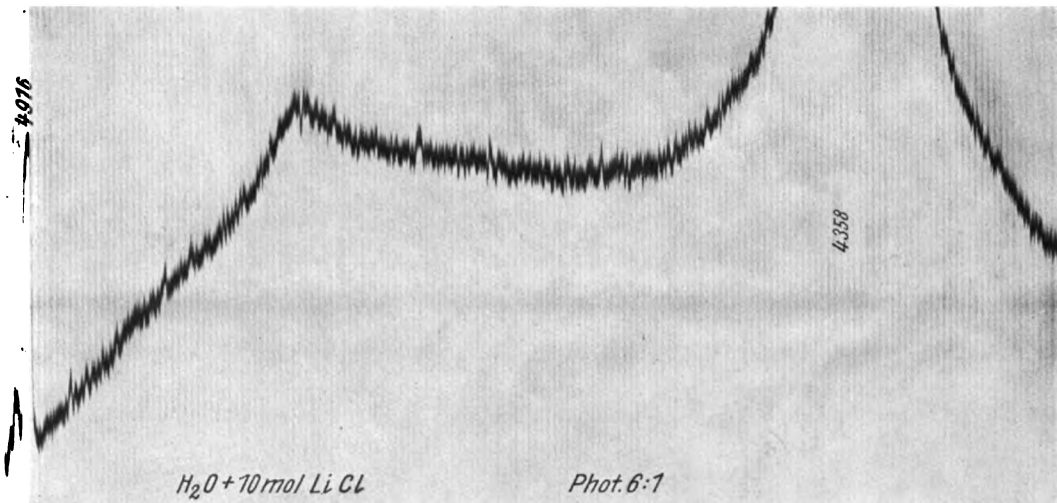


Fig. 2b.

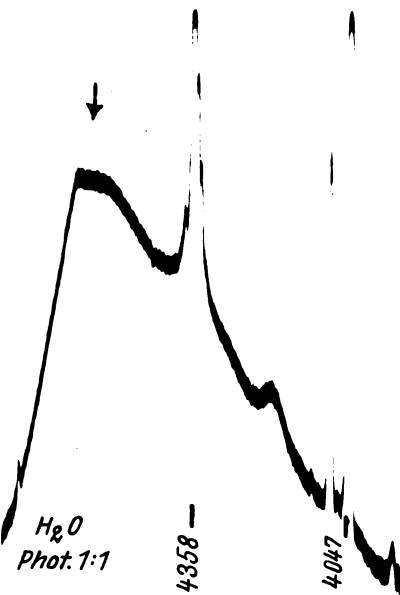


Fig. 2c.

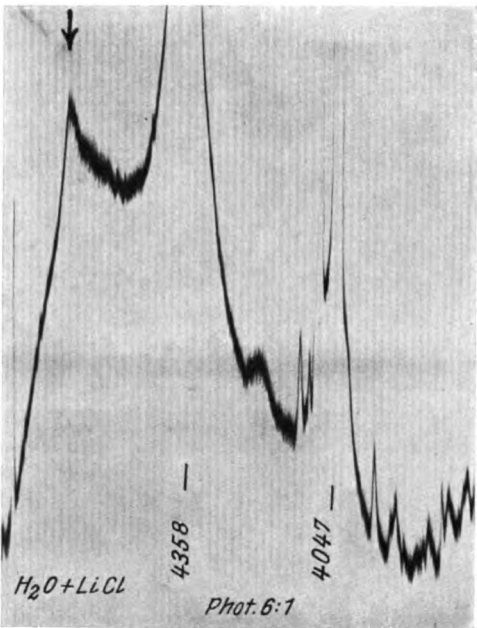


Fig. 2d.

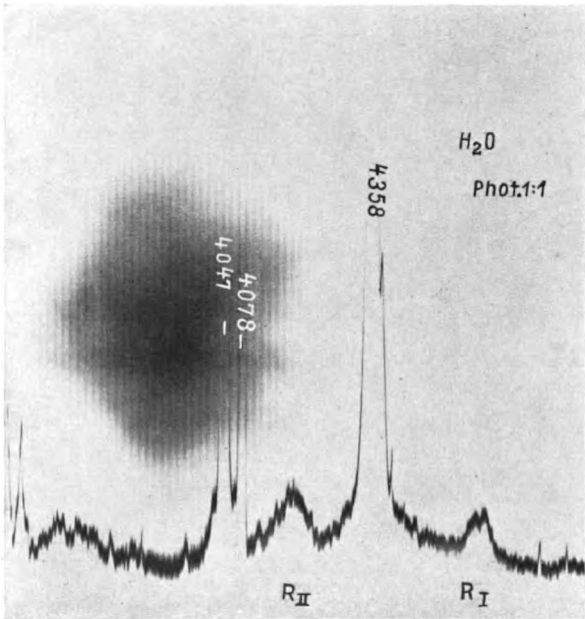


Fig. 3.

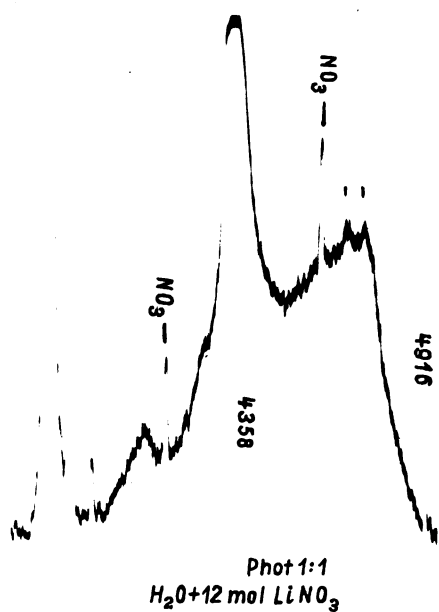


Fig. 4a.

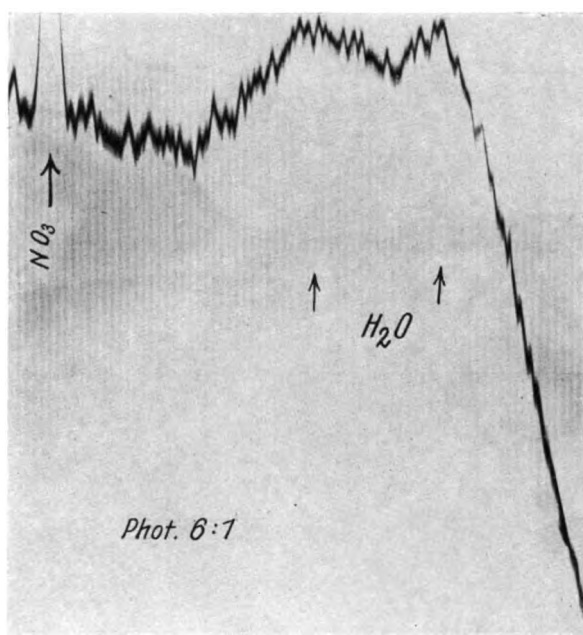


Fig. 4b.

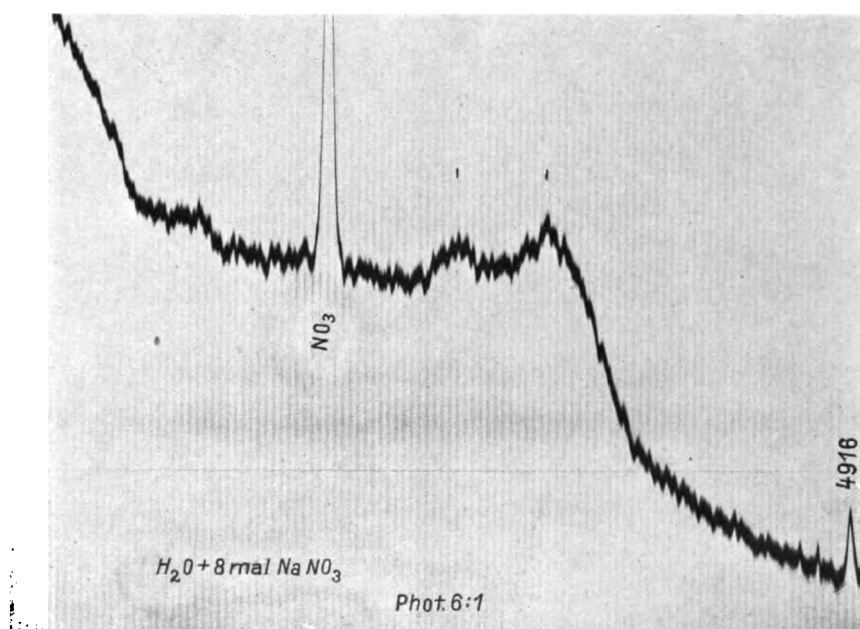


Fig. 4c.

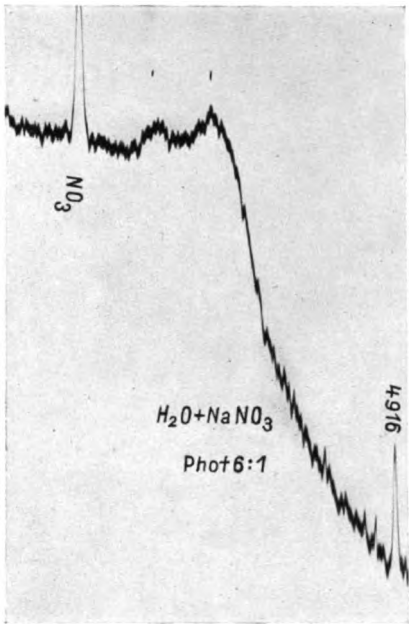


Fig. 4 d.

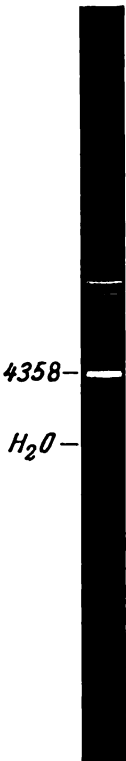


Fig. 5.

pro Liter. NaCl , KCl , CaCl_2 zeigen qualitativ gleichen Einfluß wie LiCl , dagegen fand ich in CdCl_2 und ZnCl_2 -Lösungen stets beide Banden.

Fig. 6 gibt die Messung der Breite und des Abstandes der Doppelbande in NaNO_3 -Lösungen und LiNO_3 -Lösungen als Funktion der molaren Konzentration. Die Punkte bezeichnen den geschätzten Schwerpunkt, die vertikalen Striche die geschätzte Breite der größten Intensität. Die Messungen sind teils mit Komparator, teils mit einem biokularen Mikroskop gegen eine fein geteilte Glasskala (1 Pars = 0,037 mm) ausgeführt.

Der Abstand wächst also von etwa 35 Å bei Wasser zu etwa 50 Å bei konzentrierten Nitratlösungen ($\Delta\nu \sim 160$ zu 230). Diese Wellenlängen haben einen möglichen Fehler von mindestens 5 Å. Dazu haben diese Messungen nur einen beschränkten quantitativen Wert (s. folg. Abschnitt).

III. Prinzipielle Unsicherheiten bei der Untersuchung der Struktur der H_2O -Banden.

a) Die blaue Bande bei 4700—4650.

Man muß bei Aussagen über die Struktur der Wasserbande sehr vorsichtig sein, wenn der Versuch mit Hg -Licht gemacht wird, weil sich im gleichen $\Delta\nu$ -Bereich die Ramanbanden von 4047 und 4078 überlagern, wenn auch die Intensität von 4078 kleiner ist als die von 4047. Letztere haben etwa die gleiche Frequenzdifferenz wie die Doppelbande des Wassers, nämlich rund 189 cm^{-1} gegen ~ 150 . Daß die Doppelbande an sich nicht von diesen beiden Linien herrührt, kann man aus den Intensitäten schließen, noch direkter aber aus meinen Versuchen mit Chloridlösungen, nach welchen der kurzwellige Teil der Bande mit zunehmender Konzentration schwächer wird,

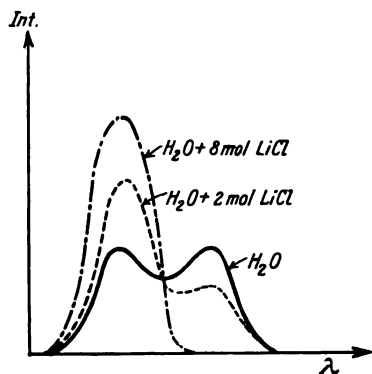


Fig. 7.

schließlich auch bei starker Belichtung ganz verschwunden ist, während der langwellige Teil merklich an Intensität zunimmt (Fig. 7, keine Messungen, nur den beobachteten Verlauf charakterisierend).

Die Übereinanderlagerung der Doppelbanden von 4047 und 4078 sieht folgendermaßen aus (in runden Zahlen):

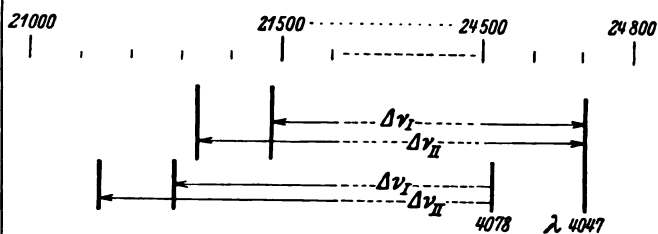


Fig. 8.

In Fig. 8 sind die beiden anregenden Linien und die beiden Doppelbanden in Frequenzmaß gezeichnet.

Wenn also 4078 zum Ramaneffekt einen Beitrag liefert, so muß die langwellige, zu 4047 gehörende Teilbande nach langen Wellen verschoben erscheinen und eine scheinbare dritte Bande bei ~ 4740 auftreten. In der Tat gibt Rao¹⁾ eine dritte Bande von 4720—4746 (ν 21 180—21 066) an. (Vgl. auch Fig. 1 a, auf welcher ein drittes Maximum zu sehen ist.) Verschiebt sich nun — was sicher gestellt ist — das Maximum ~ 4650 in konzentrierten Nitratlösungen nach kurzen Wellen, so kommt eine weitere Unsicherheit durch Verschiebung der entsprechenden zu 4078 gehörigen Bande ($\lambda \sim 4690$) nach kurzen Wellen dazu. Ferner wird die Intensität von ~ 4690 durch die Koinzidenz gefälscht.

Die mit großer Dispersion gemachten Aufnahmen von sehr konzentrierten Nitratlösungen lassen die Teilbande 4700 ($\nu \sim 21\,280$) nochmals doppelt erkennen (vgl. meine vorl. Mitteilung). Ich vermag noch nicht zu sehen, ob hier eine Aufteilung der Wasserbande oder nur eine Verschiebung der Übereinanderlagerung der Banden von 4047 und 4078 vorliegt. Daher werden diese Versuche mit streng monochromatischer Anregung fortgesetzt.

1) I. R. Rao, Proc. Roy. Soc. A. **127**, 279, 1930. Messungen nur bei 65proz. Salpetersäure angegeben. Seine Messungen der Wellenlängen der Wasserbandenstruktur sind daher eher mit meinen Messungen mit konzentrierten Nitratlösungen zu vergleichen, als mit den Messungen mit reinem Wasser. In der Tat findet Rao ein $\Delta\nu$ für die Doppelbande von 225 cm^{-1} ; vgl. Text zu Fig. Nr. 6. Wegen der von mir gefundenen und auch von Rao in einer früheren Notiz bemerkten Abhängigkeit der Struktur der Wasserbande von der Konzentration, scheint mir der Schluß von Rao in seiner Arbeit in Proc. Roy. Soc. l. c. nicht zwingend, wenn auch wahrscheinlich, daß eine in konzentrierter HNO_3 gefundene Bande bei 4675 (also zwischen den beiden Hauptmaxima der Wasserbande) dem HNO_3 zugehört.

b) Die violette Bande bei 4180—4130.

Ganz ungeeignet zur Aufklärung der Struktur der Wasserbande ist die violette Bande bei 4130—4180 Å E, wie man sicher qualitativ zeigen kann. Zwar hat die Bande eine Struktur, aber sie ist nur z. T. begründet in der Struktur der Wasserbande, z. T. wird sie durch die Struktur der anregenden Linien-Gruppe 3662.9 und 3663.3, 3654.8, 3650.2 bedingt. Nimmt man die Wasserbande als doppelt an mit einem $\Delta\nu = \sim 150 \text{ cm}^{-1}$, so erhält man Überlagerungen, wie sie in Fig. 9 mit durchgehenden Strichen gezeichnet

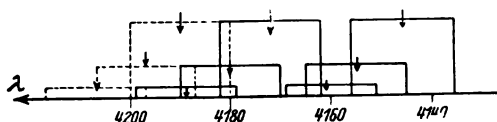


Fig. 9.

sind. Hierbei sind die Breiten nach der blauen Bande geschätzt, die zu den oben angegebenen Linien gehörigen Doppelbanden des Wassers sind durch die verschiedene Höhe der Banden gekennzeichnet. Ist die Bande aber — wie Rao glaubt — dreifach, so kommt noch dazu die Überlagerung der punktiert gezeichneten Linien. Die endgültig sich ergebende Form ist noch von der verschieden großen Wahrscheinlichkeit der Ramanbanden abhängig, welche in Salzlösungen oder wäßrigen Säuren wieder von Anion und Konzentration abhängen.

Ich kann aus meinen Platten mit Sicherheit sagen, daß diese Bande in den konzentrierten Chloridlösungen von *Li Na K Ca* sehr scharf ist ($\lambda \sim 4180 \text{ Å}$), und in konzentrierten Nitratlösungen sehr breit (bis über *Hg* 4140 reichend) und von einer ganz anderen Struktur als bei reinem Wasser. Letzteres ist also qualitativ — und mehr auszusagen sehe ich vorerst keine Möglichkeit — in Übereinstimmung mit der Intensitätsverschiebung in der blauen Bande.

IV. Die Variation des Ramanspektrums des Wassers mit der Temperatur.

Zu dieser, von E. H. L. Meyer und J. Port¹⁾ behandelten Frage sei ebenfalls eine Bemerkung gestattet. Die Verfasser finden unter anderem, daß die Ramanbande bei 3306 (zu *Hg* 2968) mit steigender Temperatur relativ zu den Banden 3375 (zu *Hg* 3022) und 2918 (zu *Hg* 2654) zunimmt, obwohl alle drei das gleiche $\Delta\nu$ haben. Herr cand. phys. Ahrens macht in meinem Institut z. Z. Untersuchungen über das Absorptionsspektrum des Wassers im Ultraviolett als

1) E. H. L. Meyer und J. Port, Physik. Zeitschr. 31, 509. 1930.

Funktion der Temperatur und findet dabei mit zunehmender Temperatur starke, von der Reinheit des Wassers abhängige, Absorptionen. Ehe man die Beobachtung von Meyer und Port näher diskutiert, muß also festgestellt werden, ob sie nicht sekundär durch solche Absorptionserscheinungen hervorgerufen ist.

V. Zusammenfassung.

1. Die Ramanbanden des Wassers sind nicht einfach, sondern mindestens doppelt.
2. Salze verändern die Struktur der H_2O -Bande sehr typisch, eindeutig ist aber nur die Veränderung durch Chloride und die Verschiebung des kurzwelligen Teils bei Nitraten.
3. Ohne streng monochromatische Anregung ist die genaue Struktur der H_2O -Bande nicht sicher aufzuklären.
4. Ramanversuche bei höheren Temperaturen verlangen eine Paralleluntersuchung der Absorption des Wassers bei den entsprechenden Temperaturen.

Anhang. Auf eine Deutung der Ergebnisse der Versuche mit Lösungen bin ich nicht eingegangen, da ich, wie ich schon früher schrieb, erst die Durchführung der im Hinblick auf die Ramanergebnisse von Herrn M. Neunhoffer unternommenen neuen Messung über das ultrarote Absorptionsspektrum der Lösungen und Untersuchungen über andere Eigenschaften wäßriger Lösungen abwarten will. Natürlich liegt es nahe, im Anschluß an Tammanns¹⁾ Überlegungen eine Entpolymerisierung des Wassers anzunehmen. Die hochinteressanten Versuche von Herrn Onken²⁾ in Hamburg (auf Veranlassung von Herrn P. P. Koch ausgeführt) zeigen Veränderungen im Röntgeninterferenzbild des Wassers, welche mit der Änderung des Ramanspektrums zweifellos zusammen hängen. Es ist zu hoffen, daß die Kombination aller dieser verschiedenen Ergebnisse etwas mehr Klarheit über das Wasserproblem bringen werde.

Ich habe wiederholt für die Unterstützung durch den Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft zu danken.

1) G. Tammann, Nachr. d. Gött. Ges. d. W. Math.-phys. Klasse 1926/27.

2) H. Onken, Diss. Hamburg 1928.

München, 25. Mai 1930, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 28. Mai 1930.)

Über die Ramanbanden des Wassers.

Von E. H. L. Meyer.

Mit Tafel XIX.

Über die Struktur der Ramanbanden von Wasser liegen heute eine größere Anzahl von Untersuchungen vor. Ergänzungen der gewonnenen Resultate ergeben sich aus den Ramanaufnahmen an Eis, an Kristallen mit Kristallwasser und an wässrigen Elektrolytlösungen. Zu der folgenden Zusammenstellung werde ich veranlaßt durch die vorstehende Veröffentlichung von Herrn W. Gerlach.

Die Ramanbanden des Wassers wurden zunächst nur als breite, diffuse Bänder¹⁾ festgestellt. Heute wird übereinstimmend von allen Beobachtern gesagt, daß bei okularer Betrachtung eine Auflösung dieser Bänder in mehrere verwaschene Teilbänder zu erkennen ist. Dadiou und Kohlrausch²⁾, Gerlach³⁾ 7), Kinsey⁴⁾, Pringsheim und Schlivitch⁵⁾ und E. H. L. Meyer⁶⁾ finden Doppelbanden. Speziell im sichtbaren Gebiet ist die Erscheinung bei der Ramanbande 4696 Å am deutlichsten. Gerlach⁷⁾ hat darauf hingewiesen, daß dies einen Grund darin haben kann, daß die zugehörige primäre Linie 4047 Å einfach ist im Gegensatz zu den Liniengruppen 3663/50 Å und 4358/40 Å, die als Primärlinien den beiden Ramanbanden 4171 Å bzw. 5133 Å zuzuordnen sind. Der Abstand der beiden Teilbanden der Ramanbande 4696 Å wurde mit Hilfe des Mikroskops zuerst von Dadiou und Kohlrausch²⁾ zu etwa 30 Å bestimmt. Gerlach⁷⁾ gibt als den wahrscheinlichsten Wert 35 Å an ($\Delta\nu \sim 150^{-1}$ cm). Die langwelligere der beiden Komponenten ist leicht als die intensivere erkennbar. Alle Beobachtungen sind etwa bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Die indischen Forscher⁸⁾ 9) 10) erkennen in den

Ramanbanden des Wassers insgesamt 3 Komponenten. Neben den beiden eben beschriebenen tritt nach diesen Forschern auf der langwelligen Seite eine dritte schwächere Teilbande auf. Gerlach⁷⁾ glaubt sie bei konzentrierten Nitratsalzlösungen ebenfalls erkennen zu können. Über eine mögliche Deutung siehe die vorstehende Arbeit. Bei Erhöhung der Temperatur verschwindet diese dritte Komponente. Es bleibt dann nur das bekannte Dublett.

Durch Zusatz von starken Elektrolyten zum Wasser (Säuren, Basen und Salzen) werden die bei reinem Wasser nur sehr verschwommen beobachtbaren Komponenten innerhalb der Ramanbanden schärfer. Gerlach³⁾ hat gefunden, daß sich der Abstand der beiden Teilbanden in der Bande 4696 Å in Abhängigkeit von der Konzentration von 35 Å auf etwa 60 Å erweitert. Rao¹⁰⁾ hat speziell Salpetersäure verschiedener Konzentration untersucht und neben Linien, die dem NO_3 -Ion und dem HNO_3 -Molekül zukommen, jeweils die Ramanbanden des Wassers festgestellt. Sie sind in ihrer Struktur abhängig von der Konzentration. Es gelten für die relativen Intensitätsverhältnisse der Linien innerhalb der Ramanbanden die gleichen Regeln, wie sie von Rao¹⁰⁾ auch für die Temperaturabhängigkeit der Ramanbanden des reinen Wassers festgestellt sind: Die strittige langwelligste Linie verschwindet ganz bei Steigerung der Temperatur bzw. Konzentration. In der nun übrig bleibenden Doppelbande nimmt die bisher schwächste, kurzwelligste Linie an Intensität zu.

Photometrisch sind die Ramanbanden des Wassers von Ganesan und Venkateswaran⁸⁾, von E. H. L. Meyer⁶⁾ und von Gerlach⁷⁾ untersucht. Die beiden ersten Beobachter geben zwei Photometerkurven, die Ramanaufnahmen des Wassers bei 30° und 80° C auswerten. Sie hatten bei okularer Betrachtung drei diffuse Teilbanden gesehen. Auf ihren Photometerkurven findet sich statt dessen nur ein breiter flach gewölbter Energieberg mit einem wenig ausgeprägten Maximum und ohne deutliche Ausbauchungen, wie man sie zum mindesten bei der Existenz von einzelnen Komponenten erwarten sollte.

E. H. L. Meyer⁶⁾, der auf seinen Ramanplatten Doppelbanden sieht, erhält Photometerkurven, wie sie in dieser Zeitschrift Taf. VIII und IX reproduziert sind: 1 Maximum und eine Ausbauchung auf der kurzwelligen violetten Seite. Für die Ramanaufnahmen waren zwei verschiedene Spektrographen verwandt: Ein selbst gebautes Instrument mit Glasoptik 1:2,7 mit 50 Å/mm Dispersion im Gebiete von 4700 Å und ein Hilger Quarzspektrograph 1:10 mit 25 Å/mm Dispersion bei 3500 Å. Obwohl der Ramaneffekt ein $\Delta\nu$ -Effekt ist, war unter den vorliegenden

1) Raman, Ind. Journ. of Phys. **2**, 387, 1928. — Raman-Krishnan, ebenda **2**, 407, 1928. — Carelli, Pringsheim u. Rosen, Zeitschr. f. Phys. **50**, 512, 1928. — E. H. L. Meyer u. I. Port, Physik. Zeitschr. **30**, 170, 1929. Ferner auch Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XXI, 607 der Artikel von Pringsheim. — Molecular Spectra and Molecular Structure, a general discussion, held by the Faraday Society September 1929.

2) Dadiou u. Kohlrausch, Naturwissenschaften **17**, 625, 1929.

3) W. Gerlach, Naturwissenschaften **18**, 68 u. 182, 1930.

4) Kinsey, Bull. Americ. Phys. Soc. **4**, Nr. 36, 1929.

5) Pringsheim u. Schlivitch, Zeitschr. f. Phys. **60**, 581, 1930.

6) E. H. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **31**, 510, 1930.

7) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **31**, 695, 1930.

8) Krishnan, Ind. Journ. of Phys. **4**, 131, 1929.

9) Ganesan u. Venkateswaran, Ind. Journ. of Phys. **4**, 236, 1930.

10) Rao, Nature 1929, 762; ebenda 1930, 600.

Umständen ein Photometrieren bei 3500 Å günstiger als bei 4696 Å. Das Übersetzungsverhältnis am Photometer ist bei den veröffentlichten Kurven 10:1. Es wurde auch mit Übersetzungen 5:1, 20:1 und 50:1 photometriert, ohne je ein anderes Ergebnis zu erhalten als das geschilderte. Der Spalt am Photometer wurde absichtlich nicht enger gemacht als 0,05 mm, um alle Schwankungen der Durchlässigkeit der Platten zu vermeiden, die von der unregelmäßigen Kornverteilung herrühren.

Das Wesentliche an unseren Kurven ist, wie sie sich bei einer Temperatursteigerung ändern. Daraus ist gefolgert worden, daß 2 Maxima sich überdecken, die 2 verschiedenen Modifikationen des Wassers zugehören. Auf eine entsprechende Erscheinung im Ultrarot nach Collins ist verwiesen.

Gerlach⁷⁾ hat für seine Photometrierungen Aufnahmen verwandt, die mit Glasspektrographen größerer Dispersion (24 Å/mm bzw. 40 Å/mm im Gebiet von 4700 Å) gemacht wurden. Er berichtet, daß er unter Verwendung einer besonderen, nicht näher beschriebenen Spezialschaltung für sein Photometer die 2 Komponenten bei der Ramanbande 4696 Å des Wassers auch photometrisch als 2 getrennte Maxima nachweisen kann, wenn er eine Platte benutzt, die mit seinem Spektrographen größter Dispersion gemacht wurde. Ohne diese Spezialschaltung seines Photometers konnte er 2 Maxima in seinen Ramanbanden nicht finden. Er erhält dann nur Kurven von der Art, wie sie auch Meyer⁶⁾ erhielt.

Wir geben nun noch einige Photometerkurven, die speziell die Ramanbande 4696 Å zeigen, wenn man dem Wasser HNO_3 zusetzt. Diese Ramanaufnahmen wurden mit einem selbstgebauten Spektrographen 1:1,5 von Herrn Woodward im hiesigen Physikalischen Institut für eine andere Problemstellung aufgenommen und dem Verfasser zur Auswertung des Ramaneffektes bei Wasser freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Dispersion dieses Glasspektrographen beträgt allerdings nur 180 Å/mm in dem fraglichen Gebiet von 4700 Å. Der Spalt des Spektrographen war 0,02 mm breit. Die verwandten Platten waren die Spezialplatten von Perutz, die Meyer in der kürzlich erschienenen Arbeit erwähnt. Auch das Photometer war geschaltet wie damals und in der Empfindlichkeit nicht geändert. Sein Spalt war 0,04 mm breit. Die Einzelheiten der Konzentration sind aus den Unterschriften der Kurven zu ersehen. Man sieht, daß eine 1,5-molare Lösung von Salpetersäure noch Ramanbänder für Wasser gibt, die nach den Photometerkurven zu schließen, denen bei reinem Wasser offenbar sehr

ähnlich sind. Bei allen höheren Konzentrationen haben wir dann deutlich zwei Maxima, deren Intensitätsverlauf auch dem okularen Befund entspricht.

Leipzig, Physikalisches Institut, Juni 1930.

(Eingegangen 11. Juni 1930.)

Über die Dispersion einiger organischer Flüssigkeiten im Ultravioletten.

Von Paul Guillery.

Genauere Untersuchungen der Dispersion organischer Substanzen im ultravioletten Teil des Spektrums liegen bisher in verhältnismäßig geringer Anzahl vor. Für die in dieser Arbeit behandelten Flüssigkeiten (Glyzerin, Äthylalkohol und Azeton) sind Daten vorhanden durch ältere Messungen von Martens⁽¹⁾ und Seegert⁽²⁾. Die Untersuchungen beider erstrecken sich über ein weites Spektralgebiet, indessen ist eine Steigerung der Genauigkeit sehr erwünscht. Denn theoretische Folgerungen sind aus ihnen nur in verhältnismäßig engen Grenzen zu ziehen. In neuester Zeit gibt Voellmy⁽³⁾ die ultravioletten Brechungsexponenten einer großen Anzahl von Substanzen an, darunter auch der drei oben genannten. Die erreichte Meßgenauigkeit ist aber hier offenbar noch wesentlich geringer. Es wird hierüber weiter unten zu sprechen sein. Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der die Dispersion bestimmenden Faktoren sind jedoch bisher fast nur für das sichtbare Spektrum angestellt worden. Einer Bereicherung des hierher gehörenden Materials soll die vorliegende Arbeit dienen. Sie fügt sich außerdem in den Rahmen anderer Messungen ein, die im hiesigen Institut zur Prüfung der Debyeschen Dipoltheorie vorgenommen wurden. Für die Untersuchung von Dipolsubstanzen ist die genaue Kenntnis der Dispersionskurve im Ultravioletten erwünscht, da die Extrapolation dieser Kurven auf $\lambda = \infty$ unter gewissen Vorbehalten abschätzen läßt, in welchem Maße das Vorhandensein der Dipole die Dielektrizitätskonstante beeinflusst.

Außerdem enthält das Folgende die Beschreibung einer Methode, die eine bequeme Ausführung der Messungen gestattet und auf große Genauigkeit Anspruch machen darf.

Meßmethode.

Der Gang der Messung beruht auf dem Gedanken, die für sichtbare Strahlen häufig be-



Fig. 1. $\rightarrow$ 20 : 1 HNO_3
1,5 Mol/Liter.

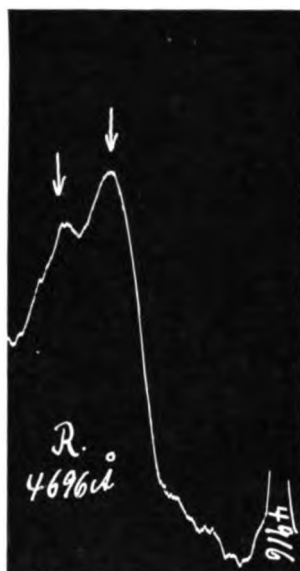


Fig. 2. $\rightarrow$ 20 : 1 HNO_3
5,2 Mol/Liter.

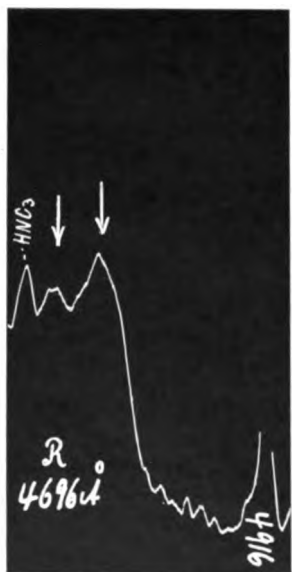


Fig. 3. $\rightarrow$ 20 : 1 HNO_3
9,6 Mol/Liter.

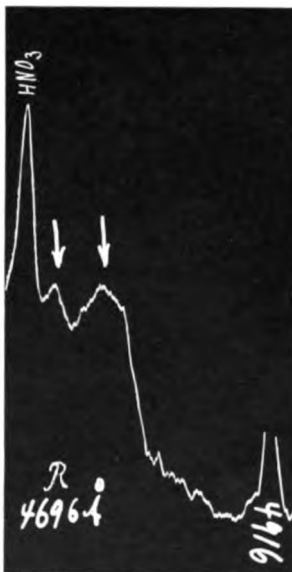


Fig. 4. $\rightarrow$ 20 : 1 HNO_3
14 Mol/Liter.

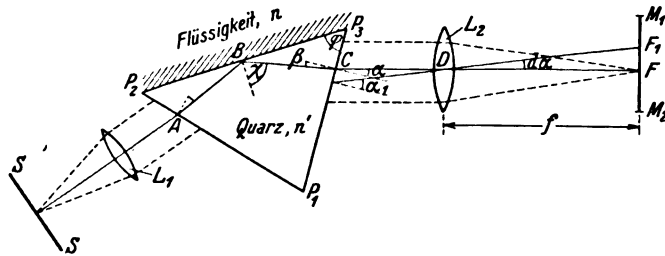


Fig. 1.

nutzte Methode der totalen Reflexion auch für Untersuchungen im Ultravioletten brauchbar zu machen. Zu diesem Zweck wurde die in Frage stehende Flüssigkeit auf die Fläche eines gut geschliffenen Quarzprismas gebracht (Fig. 1).

Das Licht einer Hg-Lampe fällt durch den Spalt SS auf die Quarzlinse L_1 , wird hier parallel gemacht und trifft auf die Prismenfläche P_1P_2 . Es wird auf seinem weiteren Wege an der Flüssigkeitsschicht P_2P_3 je nach seiner Richtung teils partiell, teils total reflektiert und verläßt das Prisma durch die Fläche P_1P_3 . L_2 ist ein Quarzflußspatachromat, in dessen Brennebene der Spalt M_1M_2 eines Quarzspektrographen steht.

Ist nun $ABCD$ ein Strahl von bestimmter Wellenlänge λ , der in B genau unter dem Grenzwinkel der totalen Reflexion auftrifft, so gelten für ihn folgende Beziehungen:

φ sei der Prismenwinkel bei P_3 , χ der Grenzwinkel der Totalreflexion bei B , β der Einfallswinkel bei c und α der Austrittswinkel; endlich sei n' der Brechungsindex des Quarzes, n der der Flüssigkeit für die betreffende Wellenlänge λ . Dann kann man den zu χ gehörigen Winkel α aus $\triangle B P_3 c$ berechnen:

$$1. \quad \sin \alpha = n' \sin \beta = n \cos \varphi - \sin \varphi \sqrt{n'^2 - n^2}.$$

Ferner gilt für irgendeine andere Wellenlänge λ_1 :

$$2. \quad n_1 = n'_1 \sin \chi_1 = \sin \alpha_1 \cos \varphi + \sin \varphi \sqrt{n'^2 - \sin^2 \alpha_1}.$$

Gemessen wird die Differenz $\alpha_1 - \alpha$. Sind für eine bestimmte Ausgangswellenlänge, λ_A , außer dem Prismenwinkel φ die Brechungsindizes n' und n von Quarz und Flüssigkeit bekannt, so läßt sich für diese Wellenlänge α aus der Formel (1) berechnen. Als λ_A wurde in allen folgenden Messungen die blaue Hg-Linie 435, 8 $\mu\mu$ benutzt. Für sie wurde der Brechungsexponent der jeweils untersuchten Flüssigkeit mit einem Zeiss'schen Spektrometer mit Hohlprisma nach der Abbé'schen Methode der Autokollimation gemessen. Der Meßfehler betrug etwa zwei Einheiten der 5. Dezimale.

Es sei nun in Fig. 1 F der Sammelpunkt aller von einem Punkt des Spaltes SS ausgehenden Strahlen, die die Fläche P_1P_3 unter dem Aus-

trittswinkel α verlassen. Dann entsteht auf dem zweiten Spalt M_1M_2 ein Bild des Spaltes SS das oberhalb F heller, unterhalb F weniger hell beleuchtet ist, entsprechend dem Intensitätsunterschied zwischen total und partiell reflektierten Strahlen. Durch F läuft ein scharfer Grenzstrich. Wenn dann beispielsweise für eine andere Wellenlänge, λ_1 , die Lage dieses Grenzstriches F_1 ist und f die Brennweite des Achromaten, so gibt $\frac{FF_1}{f} = d\alpha$ den Zuwachs des Winkels α an.

$\alpha + d\alpha = \alpha_1$ ist dann der λ_1 zugehörige Austrittswinkel. Gelingt es, diesen Zuwachs hinreichend genau zu messen, so läßt sich aus Formel (2) das entsprechende n_1 berechnen, wenn der Brechungsindex des Quarzes n'_1 bekannt ist.

Die Messung des Abstandes FF_1 geschah in folgender Weise: Auf der photographischen Platte im Spektrographen erscheint das Hg-

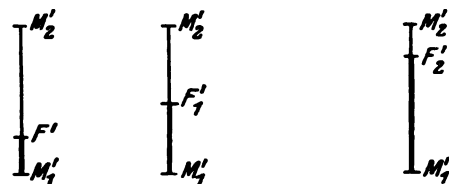


Fig. 2.

Spektrum durch einen scharfen Grenzstrich, der dem Grenzwinkel der totalen Reflexion entspricht und bei der benutzten Anordnung senkrecht zu den Spektrallinien verläuft, in zwei Teile geteilt (Fig. 2).

Um die Vergrößerung bei der Abbildung des Spektrographenspaltes auf die Platte zu berücksichtigen, wurden auf dem Spektrographenspalt durch querübergespannte dünne Drähte zwei Punkte M_1 und M_2 markiert, deren Bilder die Punkte M'_1 und M'_2 sind. Die Abstände $F'M'_1$, $F'_1M'_1$, $F'_2M'_1$ auf der Platte werden unter dem Meßmikroskop ausgemessen auf etwa $1/100$ mm genau. Um hieraus die wirklichen Abstände FM_1 , F_1M_1 zu erhalten, ist mit dem Vergrößerungsfaktor des Spektrographen zu multiplizieren. Dieser wurde für jede Linie bestimmt, indem der wirkliche Ab-

stand der Marken $M_1 M_2$ und der auf der Platte $M'_1 M'_2$ mikroskopisch gemessen wurde. Der Quotient $\frac{M_1 M_2}{M'_1 M'_2}$ gibt den gewünschten Faktor. Schließlich erhält man durch Differenzenbildung den Abstand $FF_1, FF_2 \dots$

$$FM_1 - F_1 M_1 = FF_1.$$

Nach Berechnung von $\frac{FF_1}{f} = da$ sind alle zur Anwendung der Formel (2) nötigen Größen bekannt.

Die Bestimmung der Brennweite f des Achromaten erfolgte nach der bekannten, von Abbé angegebenen, Methode durch Ausmessen der Bildgröße bei verschiedenen Stellungen des Objektes. Die Ungenauigkeit betrug wenige Zehntel Millimeter, ein Fehler, der bei Berechnung des Endresultates gar nicht ins Gewicht fällt.

Um den Grenzstrich $F' F'_1 F'_2 \dots$ besser sichtbar zu machen, wurde dem Hg-Spektrum das kontinuierliche Spektrum eines brennenden Magnesiumbandes überlagert. Die verschiedenen Lagen des Grenzstriches bei den einzelnen Wellenlängen bilden die Punkte einer kontinuierlichen Kurve, die in gut sichtbarer Weise das ganze Spektrum von links nach rechts durchzieht. Die Bilder wurden auf hochempfindlichen Ultrarapidplatten aufgenommen und äußerst hart entwickelt. Zur Ausmessung wurden hiervon Abzüge hergestellt auf kontrastreiche photomechanische oder Diapositivplatten.

Der Spektrograph stammte von der Firma Steinheil, München, das total reflektierende Quarzprisma von Zeiss. Die übrigen Apparate wurden von der Werkstatt des Instituts unter Leitung von Herrn Braune hergestellt in einer Form, die eine bequeme und sichere Durchführung der Messungen gestattet. Zu ihrer Beschreibung dienen die Fig. 3 und 4.

Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich unter einem Glasschälchen G , dessen Rand so geschliffen ist, daß es auf der Fläche des Prismas P gut haftet (Fig. 3).

In seinem oberen Teile ist eine unten geschlossene Kapillare K eingeschmolzen zur Aufnahme eines Thermoelementes T . Das Ganze befindet sich in einem Kasten aus starken Messingplatten, der geeignete Öffnungen hat zum Eintritt und Austritt des Lichtes, und der auf der Vorder- und Rückseite flache Heizwiderstände trägt.

Als weiterer Temperaturschutz dient eine zylindrische Messingtrommel (Fig. 4). Sie trägt an ihrem durch zwei Schrauben gehaltenen Deckel den in Fig. 3 beschriebenen Kasten. Dieser hängt an der Stange A , die an ihrem

oberen Ende ein Gewinde und eine Mutter B hat, so daß der Kasten nach Bedarf gehoben oder gesenkt werden kann. Zur Fixierung in jeder gewünschten Stellung dienen drei Stützschrauben D .

Der Eintritt und Austritt des Lichtes erfolgt durch die Rohre I und II, die auf der Peripherie

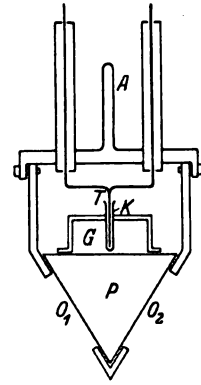


Fig. 3.

der Trommel um die Zylinderachse drehbar sind. Rohr I trägt eine Quarzlinse und in deren Brennpunkt links einen Spalt und dient so als Kollimator. Rohr II ist durch eine planparallele Quarzplatte verschlossen. Beide sind in der aus der Fig. 4 ersichtlichen Weise miteinander gekoppelt. Die Messingstange C sitzt auf der Trommel fest, das Gleitstück S läßt sich auf ihr nach oben und unten verschieben und durch eine Schraube in jeder gewünschten Stellung festklemmen. In der Apparatur wird Rohr II in horizontaler Richtung festgestellt und die Trommel um ihre Längsachse drehbar montiert. Dreht

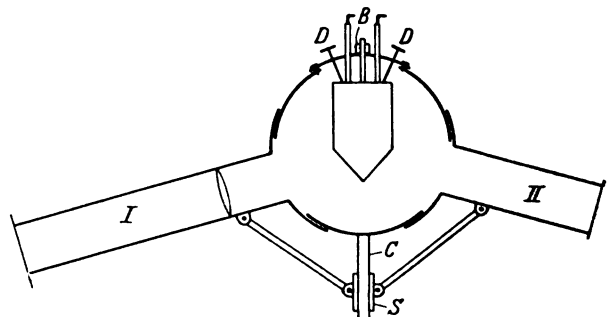


Fig. 4.

man Rohr I um diese Achse, so dreht sich die Trommel in gleichem Sinne um den halben Winkel mit. Da das Quarzprisma mit der Flüssigkeit im Mittelpunkt der Trommel sitzt, befindet sich also bei jeder Stellung des Kollimatorrohres I das Rohr II in der Austrittsrichtung der an der Flüssigkeit reflektierten Strahlen.

Nun wird das in die Trommel eintretende Licht bei Durchgang durch das Quarzprisma in den ordentlichen und außerordentlichen Strahl zerlegt. Der außerordentliche Strahl wird abgespalten durch ein Rochonprisma, das die Eigenschaft hat, den ordentlichen Strahl in gerader Richtung durchzulassen, den außerordentlichen dagegen seitlich abzulenken. Der Achromat L_2 entwirft also in seiner Brennebene zwei Bilder des Spaltes SS, das ordentliche auf den Spalt des Spektrographen, das außerordentliche daneben, so daß auf der Platte nur der Grenzstrich des ordentlichen Strahles erscheint.

Durchführung einer Messung.

Der Gang der Messung sei im folgenden an Hand eines praktischen Beispiels veranschaulicht.

Bei Glyzerin fanden sich bei einer Temperatur von $16,1^0$ folgende Resultate: als Ausgangslinie λ_A wurde die Hg-Linie $435,8 \mu\mu$ benutzt. Der Abstand des Grenzstriches von der Marke, $F'M'_1$ wurde auf vier verschiedenen Photographien gemessen, um Fehler, die durch etwaige Deformationen der Plattenschicht entstehen konnten, zu vermeiden. Es ergab sich in Skalenteilen des Meßmikroskopes (Einheit = $\frac{1}{500}$ mm).

$F'M'_1$:

1	2	3	4
490	2012	830	1571
496	2018	836	1579
494	2020	829	1578
492	2019	827	1575
486	2024	830	1577
487	2022	834	1579
489	2017	836	1573
490	2019	835	1578
488	2021	832	1578
488	2018	830	1580
Mittel: 490	2019	832	1577

Der Vergrößerungsfaktor des Spektrographen wurde durch zahlreiche Messungen mit dem Mikroskop bestimmt zu: $\frac{2182 \pm 1}{2544 \pm 1} = 0,857 \pm 0,001$.

Durch Multiplikation ergeben sich die Mittelwerte

FM_1 :

1	2	3	4
420	1732	714	1353

mit einem maximalen Fehler von etwa ± 5 .

Für eine zweite Hg-Linie, $365,0 \mu\mu$, wurden ganz entsprechend als Mittelwerte gemessen:

$F'M'_1$:

1	2	3	4
1160	1280	1486	840

Der Vergrößerungsfaktor für $365,0 \mu\mu$ ist

$$\frac{2182 \pm 1}{2466 \pm 1} = 0,885 \pm 0,001,$$

also findet man als Mittelwerte: $F_1M_1 =$

1	2	3	4
1027	1132	1315	740

Durch Subtraktion der zusammengehörigen Werte findet sich:

$$\begin{aligned} FF_1 = FM_1 - F_1M_1 &= 1027 - 420 = 607 \\ &1732 - 1132 = 600 \\ &1315 - 714 = 601 \\ &1353 - 743 = 610 \\ \text{Mittelwert: } &605 \end{aligned}$$

Der maximale Fehler der einzelnen Werte von FF_1 ist 5, der mittlere Fehler des Mittelwertes 605 also sicherlich wesentlich geringer. In der weiter unten angegebenen Fehlerrechnung wurde der Wert 5 als Fehler eingesetzt. Innerhalb dieser Fehlergrenze liegt auch die Ungenauigkeit in der Temperaturmessung, die einige hundertstel Grad beträgt.

Zur Bestimmung des Brechungsindex nach dem Abbéschen Verfahren diente ein Zeissches Spektrometer und ein ebenfalls von der Firma Zeiss geliefertes Hohlprisma, dessen Seitenflächen aus gut planparallelen Platten bestanden. Es ergab sich

$$n_{435,8} = 1,48212 \pm 0,00004 \text{ bei } 16,1^0.$$

Auch hier ist der Fehler der Beobachtungstemperatur mit eingerechnet. Mit dem gleichen Spektrometer wurde der Winkel des Quarzprismas gemessen zu

$$\varphi = 59^0 59' 26'' \pm 2''.$$

Endlich wurde der Brechungsindex n' des Quarzes den Arbeiten von Martens (4), Trommsdorf (5), Gifford (6) und Sarasin (7) entnommen, indem aus den Angaben dieser vier Beobachter die Mittelwerte gebildet wurden. Die Umrechnung auf die verschiedenen Temperaturen geschah mit Hilfe der von Micheli (8) bestimmten Temperaturkoeffizienten. Der Fehler dürfte kleiner als 0,00002 sein. Es ist (bei $16,1^0$)

$$n'_{435,8} = 1,55381; \quad n'_{365,0} = 1,56282.$$

Formel (1) gestattet jetzt die Berechnung des zur Wellenlänge $\lambda = 435,8 \mu\mu$ gehörigen Austrittswinkels α . Es ergibt sich:

$$\alpha = 19^\circ 42' 45''.$$

Für die Wellenlänge $365,0 \mu\mu$ war gefunden: $FF_1 = 605$, gemessen in $1/500$ mm, also $FF_1 = 1,21$ mm. Die Brennweite des Achromaten beträgt $f = 251,7 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$. Danach ergibt sich:

$$d\alpha = \frac{FF_1}{f} = 0,00480731 = 0^\circ 16' 32''.$$

Der Fehler, der durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung von f entsteht, ist kleiner als eine Sekunde, kann also vernachlässigt werden. Zur Wellenlänge $365,0 \mu\mu$ gehört demnach der Austrittswinkel:

$$\alpha_1 = \alpha + d\alpha = 19^\circ 42' 45'' + 0^\circ 16' 32'' = 19^\circ 59' 17''.$$

Nunmehr ergibt sich der gesuchte Brechungsindex aus Formel (2), und zwar findet man:

$$n_1 = 1,49151.$$

Nach diesem Muster erfolgte die Berechnung sämtlicher Brechungsexponenten. Die Temperaturkoeffizienten wurden gefunden, indem auf der photographischen Platte die Verschiebung FF_1 gemessen wurde, die der Grenzstrich bei ein und derselben Hg-Linie und einer bestimmten Temperaturdifferenz erfuhr.

Der Gesamtfehler der Messung läßt sich durch Differenzieren der Gleichungen (1) und (2) abschätzen. Es ergibt sich als maximaler Fehler, d. h. wenn alle Teilfehler sich addieren:

$$\Delta n_{\max} < 0,0001$$

und als mittlerer Fehler:

$$\overline{\Delta n} < 0,00008.$$

Resultate.

Zur Prüfung der Methode dienten zunächst einige Messungen der Brechungsexponenten von Wasser und Quarz selbst (letzte wurden ausgeführt durch Untersuchungen der totalen Reflexion an einer Grenzschicht von Quarz gegen Luft). Die gefundenen Brechungsindizes stimmten für Wasser mit den von Flatow (9), für Quarz mit den in den Tabellen von Landolt-Börnstein angegebenen Werten gut überein (Tab. I).

Tabelle I.

λ	Wasser		Quarz	
	Flatow	Guillery	L. B.	Guillery
435,8	1,33988*	1,33995	—	—
404,7	1,34245*	1,34251	1,55715	1,55720
366,0	—	—	1,56281*	1,56286
313,2	1,35536*	1,35535	—	—

Die mit * bezeichneten Werte sind interpoliert.

Eine Übersicht über die bei sämtlichen Messungen benutzten Wellenlängen gibt Tab. II.

Tabelle II.

Element	λ	Element	λ
H_α	656,3	Hg	312,6
Na	589,3		296,7
H_β	486,1		289,4
Hg	435,8		280,4
	404,7		275,3
	365,0		270,0
	334,2		265,5

a) Äthylalkohol.

Wie Eingangs bemerkt, liegen über Äthylalkohol Angaben aus älteren Arbeiten vor, die jedoch nicht den Anspruch auf dieselbe Genauigkeit machen und keine Untersuchungen über Temperaturabhängigkeit enthalten. Lediglich im Sichtbaren ist eine größere Anzahl genauer Daten vorhanden, an die sich zum größten Teil meine Ergebnisse mit befriedigender Genauigkeit anschließen. Tab. III gibt einen Vergleich der Resultate anderer Beobachter mit den meinen.

Tabelle III.

Temperatur $t = 20,0^\circ$.

Beobachter	C	D	F
Landolt (10) . . .	1,36050	—	1,36660
Landolt-Jahn (11)	1,3591*	1,3609*	1,3653*
Eyckman (12) . .	1,3600*	—	1,3660*
Brühl-Schröder (13)	1,35996*	1,36176*	1,36596*
Getman-Gibbons (14)	—	1,36124*	—
Walker-James (15)	1,3597*	1,3615*	—
Doroschewski (16)	—	1,3613*	—
Andrews (17) . .	—	1,3614*	—
Guillery	1,35960	1,36135	1,36567

Die mit * versehenen Werte sind auf $20,0^\circ$ umgerechnet.

Im Ultravioletten macht Voellmy (3) den größten Anspruch auf Genauigkeit für seine Messungen. Seine Resultate stimmen mit den

Tabelle IV.
Brechungsindizes von Äthylalkohol.

λ in $\mu\mu$	20,2°			35,9°			54,5°			70,6°		
	ge-messen	be-rechnet	Δ	ge-messen	be-rechnet	Δ	ge-messen	be-rechnet	Δ	ge-messen	be-rechnet	Δ
<i>C</i>	1,35952	1,35983	+ 31									
<i>D</i>	1,36127	1,36149	+ 22									
<i>F</i>	1,35559	1,36567	+ 8									
435,8	1,36896	1,36896	0	1,36229	1,36229	0	1,35407	1,35407	0			
404,7	1,37166	1,37172	+ 6	1,36504	1,36499	— 5	1,35670	1,35669	— 1	1,34925	1,34925	0
365,0	1,37645	1,37645	0	1,36965	1,36965	0	1,36123	1,36123	0	1,35362	1,35362	0
334,2	1,38156	1,38155	— 1	1,37474	1,37468	— 6	1,36617	1,36612	— 5	1,35853	1,35842	— 11
312,6	1,38623	1,38623	0	1,37930	1,37930	0	1,37062	1,37062	0	1,36286	1,36286	0
296,7	1,39046	1,39050	+ 4	1,38838	1,38848	+ 10	1,37467	1,37472	+ 5	1,36675	1,36691	+ 16
289,4	1,39281	1,39275	— 6	1,38563	1,38570	+ 7	1,37687	1,37689	+ 2	1,36893	1,36906	+ 13
280,4	1,39581	1,39583	+ 2	1,38868	1,38871	+ 3	1,37989	1,37984	— 5	1,37192	1,37199	+ 7
275,3	1,39776	1,39776	0	1,39057	1,39057	0	1,38168	1,38168	0	1,37379	1,37379	0
270,0	1,39993	1,39990	— 3				1,38377	1,38373	— 4			
265,5	1,40194	1,40185	— 9	1,39460	1,39455	— 5	1,38571	1,38561	— 10	1,37763	1,37766	+ 3

meinen bis auf einige Einheiten der 4. Dezimale überein. Es sei jedoch schon hier darauf hingewiesen, daß bei einer Reihe von Substanzen die Angaben Voellmys von denen anderer Beobachter und den meinen stark abweichen (siehe Abschnitt b und c).

Die folgende Tab. IV enthält die Ergebnisse meiner Messungen. Zur Untersuchung kamen vier verschiedene Präparate von den Firmen Merck, Kahlbaum und Bayer. Die Werte für die Brechungsexponenten dieser vier, auf größte Sauberkeit geprüften Substanzen unterschieden sich um höchstens drei bis vier Einheiten der 5. Dezimale. Fehler durch Verunreinigungen sind also so gut wie ausgeschlossen.

Eine Formel zur Darstellung der Dispersion ist angegeben in einer älteren Arbeit von Martens (1), und zwar in der einfachsten Form:

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad (1)$$

hierbei findet Martens:

$$m = 1,4548; \quad m' = 1,3819; \quad \lambda_0^2 = 133 \mu\mu.$$

Bei einer Erhöhung der Meßgenauigkeit empfiehlt es sich nun, die sowohl bei Alkohol, wie auch bei Glycerin und Azeton vorhandenen ultraroten Banden zu berücksichtigen durch ein Zusatzglied von der üblichen Form $k \cdot \lambda^2$. Statt (1) wurde also gesetzt

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + k \cdot \lambda^2, \quad (2)$$

bzw. in der für die Rechnung bequemer Form:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + k \cdot \lambda^2, \quad (2a)$$

wo $A = m + m'$ und $B = m' \lambda_0^2$.

Die vier Konstanten dieser Gleichung wurden von mir berechnet zu:

$$A = 1,83038, \quad B = 7674,54, \quad \lambda_0 = 116 \mu\mu$$

$$k = 8,208 \cdot 10^{-10} \text{ bei } 20,0^\circ.$$

Für die Konstanten der Gleichung (2) ergibt sich daraus:

$$m = 1,26359, \quad m' = 0,56680.$$

Die Gleichung gestattet in dieser Form die Berechnung sämtlicher Brechungsindizes von $\lambda = 250 \mu\mu$ bis zu den Wellenlängen des roten Lichtes. Tab. IV enthält außer den gemessenen die so berechneten Werte. Die Differenz zwischen beiden liegt durchweg innerhalb der Fehlergrenzen der Messung.

Tab. V gibt einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der vier Konstanten.

Tabelle V.

	20,2°	35,9°	54,5°	70,6°
<i>A</i>	1,83039	1,80840	1,79039	1,76356
<i>B</i>	7674,54	8025,98	7432,09	7848,76
λ_0	116 $\mu\mu$	108 $\mu\mu$	111 $\mu\mu$	105 $\mu\mu$
$k \cdot 10^{10}$	8,208	134,07	60,65	339,28

Die Unregelmäßigkeiten in der Veränderung von λ_0 liegen im Bereich der Meßfehler. Eine Ungenauigkeit in der Bestimmung des Brechungsexponenten von 0,0001 bedingt nämlich schon eine Änderung von λ_0 um 1–2 $\mu\mu$. Mit Sicherheit läßt sich jedoch feststellen, daß die Eigenfrequenz sich bei Steigerung der Temperatur nach der Richtung kleinerer Wellenlängen hin verschiebt. Dies Verhalten entspricht durchaus den Forderungen der Theorie. Berücksichtigt

man nämlich bei Aufstellung der Dispersionsformel die Wechselwirkung der Atome aufeinander, so läßt sich λ_0 explizit als Funktion von N , der Anzahl der Atome, darstellen. Siehe z. B. Försterling, Lehrbuch der Optik S. 93 ff. Das dort angegebene Verfahren wurde unter der Annahme von zwei verschiedenen Elektronarten exakt durchgeführt und es zeigt sich, daß in der Tat λ_0 bei abnehmendem N , also bei wachsender Temperatur kleiner wird. Auf die Wiedergabe der ziemlich langwierigen Rechnung soll hier verzichtet werden. Die Annahme von zwei Elektronarten ist dadurch gerechtfertigt, daß sich die oben benutzte Dispersionsformel in der Form schreiben läßt:

$$n^2 = 1 + \frac{a}{\nu_1^2} + \frac{b}{\nu_2^2 - \nu^2} + \frac{c}{\nu^2}.$$

Sie weist also bei Vernachlässigung des hier sehr kleinen ultraroten Gliedes auf zwei ultraviolette Eigenfrequenzen, ν_1 (sehr groß gegen ν) und ν_2 , hin.

Das gefundene Material wurde weiterhin benutzt zu einer Prüfung der Temperaturunabhängigkeit des Lorenz-Lorentz'schen Ausdrucks $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = R$, wo ρ die Dichte ist.

Tab. VI enthält die Werte von R für drei verschiedene Wellenlängen und die vier benutzten Temperaturen.

Tabelle VI.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = R.$$

	20,2°	35,9°	54,5°	70,6°
404,7	0,28775	0,28805	0,28831	0,28865
312,6	0,29778	0,29809	0,29838	0,29875
275,3	0,30565	0,30595	0,30631	0,30679

Der Lorenz-Lorentz'sche Refraktionsausdruck zeigt sich also tatsächlich als nahezu konstant und nur ein schwaches aber offenbar regelmäßiges Anwachsen mit der Temperatur. Ich komme hierauf weiter unten zurück.

Schließlich finden sich in Tab. VII noch einige Werte für den Temperaturkoeffizienten $\frac{dn}{dt}$ und seine Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle VII.

$\frac{dn}{dt}$ in Einheiten der 4. Dezimale.

	28,1°	45,2°	62,6°
404,7	— 42,17	— 44,83	— 46,27
312,6	— 44,14	— 46,67	— 48,20
275,3	— 45,80	— 47,80	— 49,01

Wie die Tabelle zeigt, nimmt $\frac{dn}{dt}$ mit steigender Temperatur und bei kleiner werdender Wellenlänge zu, d. h. die Dispersion verringert sich bei wachsender Temperatur. Diese Beobachtung stimmt mit den an anderen Flüssigkeiten festgestellten Ergebnissen überein.

Die in Tab. VII aufgeführten Zahlen geben den Temperaturkoeffizienten $\frac{dn}{dt}$ bei konstantem Druck an. Die Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur läßt sich nun zerlegen in einen Anteil, der nur durch die Dichteänderung bedingt ist und einen reinen Temperatureinfluß. Man hat dementsprechend zu setzen:

$$1. \frac{dn}{dt} = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_\rho + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_t \cdot \frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_\rho - a \cdot \rho \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_t,$$

wobei ρ die Dichte und a der kubische Ausdehnungskoeffizient ist. Ein Mittel zur Berechnung der Größe $\frac{\partial n}{\partial \rho}$ bieten die in Tab. VI zusammengestellten Refraktionswerte. Die Änderung des Ausdrucks $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$ erfolgt in

Form eines linearen Anstiegs mit der Temperatur oder noch besser einer linearen Abnahme bei wachsender Dichte, so daß die Beobachtungen dargestellt werden können durch einen Ausdruck von der Form:

$$R = R_0 - c \cdot \rho,$$

wobei $c = 0,02$ und R_0 konstant.

Daraus folgt:

$$\frac{dR}{d\rho} = \frac{\partial R}{\partial n} \frac{dn}{d\rho} + \frac{\partial R}{\partial \rho} = -c$$

$$2n(n^2 + 2) - 2n(n^2 - 1) \frac{dn}{d\rho} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho^2} = -c$$

$$\frac{6n}{(n^2 + 2) \cdot \rho} \cdot \frac{dn}{d\rho} - \frac{R}{\rho} = -c$$

oder:

$$2. \frac{dn}{d\rho} = (R - c \cdot \rho) \frac{(n^2 + 2)^2}{6n}$$

Gleichung (2) gestattet die Berechnung von $\frac{dn}{d\rho}$. Bei Benutzung der gemessenen Werte für $\lambda = 404,7 \mu\mu$ und 20° findet sich:

$$a \cdot \rho \cdot \frac{dn}{d\rho} = + 0,00043.$$

Hierbei ist für a der Wert 0,001101 den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Es ergibt sich also nun gemäß Gleichung (1):

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_\rho = \frac{dn}{dt} + a \cdot \rho \frac{\partial n}{\partial \rho} = - 0,00042 + 0,00043 = + 0,00001.$$

Tabelle VIII.

Beobachter	A	C	D	F	H
Landolt (10) . . .	—	1,4716*	1,4739*	1,4795*	—
Voellmy (3) . . .	—	—	—	1,4782*	—
Gladstone (18) . .	1,4672*	—	—	1,4777*	1,4865*
Guillery	1,46739 (extrapol.)	1,47000	1,47234	1,47784	1,48660 (interpol.)

* Umgerechnet auf 16,1°.

Der reine Temperaturanteil bei der Änderung des Brechungsindex zeigt sich also als verschwindend klein gegenüber dem Einfluß der Dichteänderung, ein Ergebnis, das nicht weiter überrascht, da beispielsweise für Wasser und Schwefelkohlenstoff durch die Untersuchungen von Flatow das Gleiche bereits bekannt ist.

b) Glycerin.

Dispersionsmessungen an wasserfreiem Glycerin sind bisher sehr wenig vorgenommen worden. Ich fand Angaben hierüber nur bei Landolt und Gladstone im Sichtbaren und bei Voellmy im Ultravioletten. Tab. VIII gibt eine vergleichende Zusammenstellung der von den einzelnen Beobachtern gefundenen Werte.

Die Ergebnisse von Gladstone und mir stimmen ausgezeichnet überein. Landolt gibt zwar andere Absolutwerte für die Brechungsindizes, findet aber nahezu die gleiche Dispersion. Dagegen weichen die Zahlen, die Voellmy für die Dispersion im Ultravioletten angibt von den meinen ganz erheblich ab, fast bis zu einer Differenz von 0,01. Es ist mir nicht gelungen, eine eindeutige Erklärung für diesen Unterschied zu finden. Auffallend ist jedoch, daß auch bei einer Reihe von anderen Substanzen die Angaben

Voellmys von denen anderer Beobachter im gleichen Maße abweichen. Beispielsweise findet für Benzol bei 12,3°:

von Auwers (19): $n_D = 1,51817$,
dagegen Voellmy: $n_D = 1,5200$;

ferner für Propylalkohol bei 18° Landolt und Jahn (11): $n_D = 1,3908$; $n_T = 1,3945$,
Brühl (20): $n_D = 1,3909$; $n_T = 1,3946$,
Voellmy: $n_D = 1,3863$; $n_T = 1,3900$.

Ähnlich für Butylalkohol bei 16,4:

Brühl: $n_D = 1,3987$; $n_D: 1,4006$; $n_T = 1,4093$
Kahlbaum (21): $n_D = 1,3989$; $n_D: 1,4009$;
 $n_T = 1,4097$,
Voellmy: $n_D = 1,39539$; $n_D: 1,3974$;
 $n_T = 1,4060$.

Alle Werte außer denen von Voellmy sind umgerechnet, wobei als Temperaturkoeffizient 0,0004 angenommen wurden. Ist er, was wahrscheinlich ist, größer, so fallen die Voellmyschen Resultate noch mehr aus der Reihe der übrigen heraus (vgl. weiterhin Abschnitt c) betr. Messungen an Azeton). Das von mir untersuchte Glycerin wurde von der Firma Kahlbaum bezogen und im hiesigen Institut noch besonders auf seine Reinheit geprüft.

Tabelle IX.

Brechungsindizes von Glycerin.

λ in $\mu\mu$	2,4°			16,1°			39,0°			60,2°			95,1°		
	ge-messen	be-rechnet	Δ	ge-messen	be-rechnet	Δ	ge-messen	be-rechnet	Δ	ge-messen	be-rechnet	Δ	ge-messen	be-rechnet	Δ
C				1,47000	1,47046	+46									
D				1,47234	1,47264	+30									
F				1,47784	1,47796	+12									
435,8	1,48554	1,48554	0	1,48212	1,48212	0	1,47618	1,47618	0	1,47025	1,47025	0	1,46078	1,46078	0
404,7	1,48899	1,48902	+3	1,48559	1,48557	-2	1,47960	1,47961	+1	1,47366	1,47363	-3	1,46419	1,46419	0
365,0	1,49502	1,49502	0	1,49151	1,49151	0	1,48549	1,48549	0	1,47946	1,47946	0			
334,2	1,50157	1,50147	-10	1,49798	1,49789	-9	1,49192	1,49180	-12	1,48582	1,48572	-10	1,47612	1,47606	-6
312,6	1,50739	1,50739	0	1,50377	1,50377	0	1,49762	1,49762	0	1,49150	1,49150	0	1,48170	1,48170	0
296,7	1,51270	1,51279	+9	1,50909	1,50914	+5	1,50292	1,50293	+1	1,49676	1,49677	+1	1,48687	1,48686	-1
289,4	1,51561	1,51563	+2	1,51191	1,51198	+7	1,50575	1,50575	0	1,49947	1,49955	+8	1,48962	1,48960	-2
280,4	1,51949	1,51950	+1	1,51582	1,51582	0	1,50957	1,50958	+1	1,50334	1,50336	+2	1,49336	1,49336	0
275,3	1,52192	1,52192	0	1,51825	1,51825	0	1,51199	1,51199	0	1,50575	1,50575	0	1,49573	1,49573	0
270,0	1,52467	1,52461	-6				1,51463	1,51467	+4	1,50841	1,50838	-3	1,49829	1,49838	+9
265,5				1,52338	1,52340	+2	1,51697	1,51712	+15	1,51078	1,51083	+5			

Tabelle X.

	2,4°	16,1°	39,0°	60,2°	95,1°
<i>A</i>	2,14548	2,13909	2,12384	2,10519	2,08970
<i>B</i>	10698,21	10221,75	9926,65	9964,99	8764,74
λ_0 (in $\mu\mu$)	114 $\mu\mu$	119 $\mu\mu$	122 $\mu\mu$	120 $\mu\mu$	132 $\mu\mu$
$k \cdot 10^9$	-4,606	+3,238	+7,570	+1,687	-34,93

Die Meßresultate enthält Tab. IX. Die in der Tabelle zusammengestellten Werte wurden benutzt zur Berechnung der Konstanten in der Dispersionsformel:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + k \cdot \lambda^2,$$

und zwar ist hierbei zu setzen:

$$A = 2,13909, \quad B = 10221,75 \\ \lambda_0 = 119 \mu\mu \text{ und } k = 3,238 \cdot 10^{-9}.$$

Die Formel stellt die Dispersion im Ultravioletten und im größten Teil des sichtbaren Spektrums in den Grenzen der Meßgenauigkeit dar. Tab. IX enthält neben den gemessenen die auf diese Weise berechneten Brechungsindizes. Erst für rotes Licht ergeben sich Abweichungen bis zu etwa einer halben Einheit der 3. Dezimale, die von einer vernachlässigten schwachen Eigenschwingung im Roten herrühren. Tab. X zeigt die Abhängigkeit der Dispersionskonstanten von der Temperatur. Die Unregelmäßigkeiten in der Veränderung λ_0 rühren wiederum von Meßfehlern her. Bemerkenswert ist jedoch, daß hier entgegen den Beobachtungen bei Alkohol und ebenfalls im Gegensatz zu den Ergebnissen der Theorie die Eigenwellenlänge bei steigender Temperatur wächst. Dieses Resultat wird möglicherweise dadurch vorgetäuscht, daß in der Dispersionsformel die Einwirkung der roten Eigenfrequenz und ihre Änderungen mit der Temperatur nicht mitberücksichtigt wurden. Da die zu ihrer Berechnung notwendigen Daten im Roten und Ultraroten bisher fehlen, scheint mir eine ausreichende quantitative Aufklärung im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich.

Zur Prüfung des Lorenz-Lorentz'schen Gesetzes wurden dann wieder die Refraktionsausdrücke für drei ausgewählte Wellenlängen berechnet. Das Ergebnis zeigt Tab. XI.

Tabelle XI.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = R$$

	2,4°	16,1°	39,0°	60,2°	95,1°
435,8	0,22583	0,22583	0,22597	0,22598	0,22603
312,6	0,23443	0,23443	0,23461	0,23467	0,23475
275,3	0,24006	0,24010	0,24032	0,24043	0,24053

Leider sind bei Glyzerin für hohe Temperaturen die Dichten nicht mit solcher Genauigkeit bekannt, wie bei Alkohol. Die Unsicherheit zeigt sich bei den Werten für 95° auf der vierten Dezimale. Ich nahm bei dieser Temperatur den Wert für die Dichte, den Jaeger (22) angibt, im übrigen richtete ich mich nach den Angaben von Gerlach (23). Wie die Tabelle zeigt, ist der Ausdruck $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R$ in ziemlich weiten Grenzen konstant.

Die in Tab. XII gegebene Zusammenstellung der Temperaturkoeffizienten zeigt die Abnahme der Dispersion mit steigender Temperatur.

Tabelle XII.

$\frac{dn}{dt}$ in Einheiten der 4. Dezimale.

	9,3°	27,6°	49,6°	77,7°
435,8	-24,96	-25,93	-27,97	-27,31
312,6	-26,42	-26,9	-28,9	-28,1
257,3	-26,8	-27,3	-29,4	-28,7

c) Azeton.

Auch für Azeton habe ich genaue Angaben nur für sichtbare Strahlen gefunden. Untersuchungen über Temperaturabhängigkeit fehlen. Tab. XIII gibt einen Vergleich meiner Resultate mit den vorhandenen.

Tabelle XIII.

n bei 17,5°.

Beobachter	<i>C</i>	<i>F</i>
Landolt (10) . . .	1,35850	1,36537
Hubbard (24) . . .	1,3589	1,3653
Eisenlohr (25) . . .	1,35775	1,36476
Korten (26) . . .	1,35871	1,36540
Guillery	1,35832	1,36515

Die Angaben der ersten 4 Beobachter sind auf 17,5° umgerechnet.

Im Ultravioletten macht Seegert (2) Angaben, die auf große Genauigkeit verzichten und innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit meinen Ergebnissen übereinstimmen. Anspruch auf größere Genauigkeit macht wiederum Voellmy, für seine Messungen gilt jedoch das in Abschnitt b)

Tabelle XIV.
Brechungsindizes von Azeton.

λ in $\mu\mu$	4,5°			17,5°			41,8°		
	gemessen	berechnet	Δ	gemessen	berechnet	Δ	gemessen	berechnet	Δ
<i>C</i>				1,35832	1,36059	+ 227			
<i>F</i>				1,36515	1,36532	+ 17			
435,8	1,37649	1,37649	0	1,36881	1,36881	0	1,35463	1,35463	0
404,7	1,37969	1,37969	0	1,37190	1,37190	0	1,35768	1,35768	0
365,0	1,38516	1,38516	0	1,37741	1,37741	0	1,36276	1,36276	0
334,2	1,39138	1,39127	- 11	1,38345	1,38347	+ 2	1,36874	1,36854	- 20
312,6	1,39725	1,39725	0	1,38915	1,38915	0	1,37420	1,37423	0
	$A = 1,36898; \lambda_0 = 183 \mu\mu$			$A = 1,81296; \lambda_0 = 120 \mu\mu$			$A = 1,82792; \lambda_0 = 208 \mu\mu$		
	$B = 5719,3; k = - 5,69 \cdot 10^{-8}$			$B = 9450,2; k = + 3,61 \cdot 10^{-8}$			$B = 3823,3; k = - 9,98 \cdot 10^{-8}$		

Gesagte in verstärktem Maße. Die Dispersionskurve, die sich auf Grund seiner Daten zeichnen läßt, zeigt bei $\lambda = 340 \mu\mu$ eine sehr starke zackenförmige Ausbuchtung, die zweifellos den Tatsachen nicht entspricht. Eine derartig starke Dispersionsanomalie müßte sich auch schon aus den weniger genauen Messungen von Seegert ergeben, die jedoch eine glatte Kurve liefern. Der Fehler der Voellmyschen Beobachtung beträgt hier mindestens 0,005 bis 0,01. In diesen Grenzen weichen denn auch seine Resultate von den meinen ab.

Tab. XIV bringt meine Meßwerte. Ich untersuchte wiederum vier verschiedene Präparate von den Firmen Merck, Kahlbaum, Bayer und de Haën. Alle vier ergaben Resultate, die nur unbedeutend voneinander abwichen. Leider konnte ich den Brechungsindex unterhalb von $300 \mu\mu$ nicht mehr messen, da die in dieser Gegend beginnenden Absorptionsbanden störend wirken. Das Einsetzen der Absorption für Wellenlängen um $300 \mu\mu$ ist durch die Messungen von Henri u. a. experimentell bestätigt (vgl. hierüber z. B. Handbuch der Physik Bd. XXI).

Zur Berechnung der Brechungsindizes diente wieder die Formel

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + k\lambda^2,$$

sie versagt erst für rotes Licht. Das untersuchte Intervall ist jedoch zu klein, um eine genaue Bestimmung der Dispersionskonstanten zuzulassen. Die für die einzelnen Temperaturen gefundenen Werte von A , B , λ_0 und k sind der Tab. XIV beigefügt.

Die Untersuchungen über das Lorenz-Lorentzsche Gesetz erfolgten genau wie bei Alkohol und Glycerin. Das Ergebnis ist ähnlich wie früher und wird durch Tab. XV veranschaulicht.

Tabelle XV.

	4,5°	17,5°	41,8°
435,8	0,28413	0,28387	0,28425
312,6	0,29803	0,29778	0,29827

Schließlich sind in Tab. XVI einige Temperaturkoeffizienten zusammengestellt.

Tabelle XVI.

$\frac{dn}{dt}$ in Einheiten der 4. Dezimale.

	11,0°	29,7
435,8	- 59,00	- 58,35
312,6	- 62,31	- 61,35

Zusammenfassung und Schluß.

Es wurde eine Methode ausgearbeitet um die Erscheinung der totalen Reflexion für genaue Messung der Brechungsexponenten im Ultraviolett verwertbar zu machen.

Die Brechungsindizes von Äthylalkohol, Glycerin und Azeton wurden für einige sichtbare Wellenlängen und für die ultravioletten bis $265 \mu\mu$ bestimmt, und zwar bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 100°, soweit der Siedepunkt der Flüssigkeit nicht vorher eine Grenze setzte. An Hand des Beobachtungsmaterials wurden für die drei Substanzen und die verschiedenen Temperaturen die Konstanten der Kettlerschen Dispersionsformel gefunden, so daß alle Brechungsexponenten im Intervall von $260 \mu\mu$ bis $600 \mu\mu$ bis auf einige Einheiten der 5. Dezimale berechnet werden konnten.

Weiterhin wurde festgestellt, daß die Meßresultate das Lorenz-Lorentzsche Gesetz $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = \text{const}$ besonders für Glycerin weitgehend bestätigen.

Bei Äthylalkohol wurde der Temperaturkoeffizient $\frac{dn}{dt}$ zerlegt in einen Anteil, der nur von der Dichteänderung herrührt und einen reinen Temperatureinfluß. Es konnte gezeigt werden, daß der zweite neben dem ersten verschwindend gering ist (vgl. Flatows Feststellungen an Wasser und Schwefelkohlenstoff).

Herrn Prof. Dr. Försterling sage ich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für gütige Anleitung bei der Durchführung meinen ergebensten Dank. Gleichfalls bin ich Herrn Privatdozenten Dr. Malsch für Rat und Hilfe zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

- 1) Martens, Ann. d. Phys. **6**, 603, 1901.
- 2) Seegert, Berl. Dissert. 1908.
- 3) Voellmy, Zeitschr. f. physik. Chem. **127**, 305, 1927.
- 4) Martens, Ann. d. Phys. **6**, 628, 1901.
- 5) Trommsdorf, Jenaer Diss. 1901.
- 6) Gifford, Proc. Roy. soc. **70**, 336, 1902; **78**, 406, 1907.

- 7) Sarasin, Arch. phys. **61**, 116, 1878; C. r. **85**, 1232, 1877.
- 8) Micheli, Ann. d. Phys. **7**, 772, 1902.
- 9) Flatow, Ann. d. Phys. **12**, 85, 1903.
- 10) Landolt, Pogg. Ann. d. Phys. **122**, 545, 1864.
- 11) Landolt-Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 288, 1892.
- 12) Eyckman, Rec. P.-B. **12**, 157, 1893.
- 13) Brühl-Schröder, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 10.
- 14) Getman-Gibbons, Amer. soc. **37**, 1995.
- 15) Walker-James, Journ. of chem. soc. **115**, 1245.
- 16) Doroschewski, Chem. Zentralbl. I, 1407, 1911.
- 17) Andrews, Amer. Soc. **30**, 357.
- 18) Gladstone, Journ. of chem. soc. **59**, 293, 1891.
- 19) von Auwers, Lieb. Ann. **419**, 104, 1919.
- 20) Brühl, Lieb. Ann. **200**, 317, 1892.
- 21) Kahlbaum, Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 646.
- 22) Jaeger, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **101**, 62.
- 23) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chem. **24**, 111.
- 24) Hubbard, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 219.
- 25) Eisenlohr, Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 585, 1910.
- 26) Korten, Bonner Diss. 1890.

Köln, Institut für theoretische Physik, am
12. April 1930.

(Eingegangen 14. April 1930.)

BESPRECHUNGEN.

W. Peddie, Molecular magnetism. VIII u. 138 S. mit 38 Fig. London 1929. Edward Arnold & Co. Preis 10.6 sh.

Während es für fast alle Spezialgebiete geeignete kleine Lehrbücher gibt, bestehen für das Gebiet des Magnetismus bisher nur kleinere (aus der voratomistischen Zeit des Magnetismus stammende) Lehrbücher z. B. die ausgezeichnete Einführung von R. Gans. In den letzten Jahren sind dazugekommen das kleine, aber sehr gute Buch von P. Weiss und R. Forrer „Le Magnétisme“ und Stoners „Magnetism and atomic structure“. Ersteres gibt die beste Einführung in die experimentellen Ergebnisse, letzteres ist eine zusammenfassende Darstellung des ganzen Gebietes, jedoch mit überwiegender Betonung der rein atomistischen und besonders der quantentheoretischen Fragen. Es fehlte bisher an einem geeigneten Hilfsbuch zur Einführung in die theoretischen Grundlagen der modernen Fragen. Diese liegt nun in Peddies Buch vor, das in der Art der Darstellung etwa mit Schusters Optik vergleichbar ist.

Das Buch ist für einen ganz speziellen Leserkreis bestimmt und sehr geeignet: für ältere Studenten, welche die ersten Kenntnisse über magnetische Erscheinungen erlangt haben und — bevor sie Originalabhandlungen, wissenschaftliche Fragen studieren wollen — eine Einführung in die prinzipiellen, klas-

sisch verankerten Fragen des Molekularmagnetismus brauchen. Hier war eine Auswahl aus dem sehr großen Gebiete notwendig und diese ist mit Geschick getroffen.

Kap. I enthält kurz die elementaren Phänomene vom Standpunkt der Molekularströme. (Abschnitt 10 „Diamagnetism and Paramagnetism“ ist nicht gut und auch nicht richtig; auch zeigt das als Beispiel gebrauchte Cu gerade keine Supraleitfähigkeit.) In Kap. II wird die Webersche Theorie, über deren grundlegende Bedeutung Peddie ja auch schon in Originalarbeiten geschrieben hat, eingehend behandelt. Kap. III (molar effects of molecular magnetism) bringt vor allem den magnetischen Kreiseleffekt. Die rein atomistischen Probleme werden in Kap. IV (Paramagnetismus nach Langevin, Curies Gesetz) und Kap. V (Ewings und Weiss Theorie des Ferromagnetismus) dargestellt, in Kap. VI durch die Berechnung des inneren Feldes in einem homogenen kristallinen Medium ergänzt. Kap. VII und VIII liefert die Einführung in die Probleme der magnetischen Kristalle. Das kurze Schlußkapitel (The quantum and magneton theories) gibt nicht mehr als einen knappen Hinweis auf das Problem der Richtungsquantelung (Ableitung im Abschnitt 84 mit $h\nu$ stimmt nicht ganz).

Die Darstellung ist nicht schwierig, fast alle Rechnungen sind vollkommen durchgeführt, durch-

weg wird der Anschluß an die Experimente und ihre Ergebnisse gegeben; mancherlei Bemerkungen regen zum selbständigen Arbeiten an. So kann das Buch für den Anfänger warm empfohlen werden. Die zahlreichen Kurven sind gut und übersichtlich gezeichnet. Walther Gerlach, München.

Ostwald-Walden-Drucker, Handbuch der allgemeinen Chemie VI. Chemische Valenz- und Bindungslehre. Von Fritz Ephraim, Professor an der Universität Bern. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. VIII und 366 Seiten. Geh. RM 31.—, geb. RM 33.—.

Das vorliegende Werk des als Komplexchemiker und durch sein modernes Lehrbuch der anorganischen Chemie bekannten Verfassers ist als Teil eines Handbuches der anorganischen Chemie in erster Linie für den Chemiker bestimmt. Die klare flüssige Sprache macht die Lektüre sehr angenehm, besonders gelungen ist darin der erste, historisch gerichtete Teil. Man freut sich, daß so energisch daran erinnert wird, wie überaus schwierig es war, überhaupt nur die Grundbegriffe zu gewinnen, auf denen der Begriff der Valenzzahlen errichtet werden konnte. Die überaus instruktive Geschichte der bis etwa 1860 geleisteten Arbeit ist heute zu Unrecht fast vergessen. Man freut sich, sie hier knapp und eindringlich vorzufinden.

Die zweite Hälfte des Buches folgt mehr einer sachlichen Einteilung. Sie ist dem heutigen Stand der theoretischen Versuche gewidmet. Auch sie ist sehr wertvoll, beschränkt sich aber fast völlig auf das, was rein chemischen Hilfsmitteln zugänglich ist. Man findet in großem Umfange und klarer Darstellung, was von dieser Seite beigetragen werden kann. Unter anderem ist sie eine wahre Fundgrube für die vielen Ansätze zu statischen Modellen: der Verfasser berichtet in sehr gewissenhafter Weise auch über Versuche, denen er selbst geringere Wahrscheinlichkeit zuerkennt. Die große Toleranz in diesem Punkt wird durch eine stets lebendige Kritik ergänzt. In solch zusammenfassender Darstellung tritt freilich klar zutage, wie weit sich viele dieser Versuche von dem entfernen, was heute als gesichert gelten darf. Es fehlt hier — und damit kommen wir zu der wichtigsten kritischen Bemerkung, die wir gegen Ephraims Darstellung zu machen haben —, am Gegengewicht, es tritt nicht genügend zutage, wie eingehend heute die physikalischen Kenntnisse über das Atom sind, die man für die Behandlung der chemischen Bindung mit heranzuziehen hat. Es fehlt vor allem ganz an Darstellung und Gebrauch der Hilfsmittel aus Atom- und Molekülspektren. Um einiges Einzelne zu erwähnen, würde etwa eine Heranziehung der Tatsache, daß die aus ganz anderen Gesichtspunkten hervorgegangene Wellenmechanik die Isotropie abgeschlossener Schalen ohne weiteres darzustellen vermag, noch klarer gezeigt haben, daß der Verzicht auf Einzelwirkungen an der Ionenoberfläche nicht eine willkürliche Vereinfachung, sondern die Abstreifung einer festeingewurzelten aber unbegründeten Vorstellung gewesen ist. An Werners grundlegenden Vorstellungen, deren sachlicher Inhalt natürlich vorzüglich wiedergegeben ist, wird in einem wesentlichen Punkt eine Kritik geübt, die dem Referenten nicht berechtigt scheint. Werners Gedanke, Haupt- und Nebenvalenz seien in ihrem Wirken gleich, geht dem Verfasser zu weit, — er möchte nur eine partielle Analogie zugeben und den in den Komplex eingetrete-

nen Einzelmolekülen noch einen gewissen Zusammenhalt „als Ganzes“ lassen. Man würde eine derartige Bereicherung des Bildes gern annehmen, wenn sie durch neue Tatsachen aus der Komplexchemie oder eine neue einleuchtende Ordnung solcher Tatsachen gestützt würde. Allein die Diskussion des Versuchsmaterials bringt, wie dem Referenten scheint, mehr Zweifel an der Tragweite von Werners Isomeriebeobachtungen als Positives für die vorgeschlagenen verwickelteren Vorstellungen. Eine eingehendere Anwendung der neueren physikalischen Begriffsbildungen würde vielleicht auch in solcher rein chemisch erscheinenden Einzelfrage ihren Einfluß geübt und den Verf. vielleicht für Werners Ansicht günstiger gestimmt haben. Vor allem aber vermißt man, daß infolge dieses Verzichts jeder Hinweis auf die neuen scharfen Mittel fehlt, die Bandenspektren und optische Dissoziation uns zu Einzelaussagen über Atombindung liefern. Hier ist doch für die homöopolare Bindung zum ersten Male überhaupt ein fester Boden geschaffen.

Wenn wir Punkte, denen man nicht zustimmen kann, so offen erwähnt haben, so können wir mit um so größerer Bestimmtheit aussprechen, daß eine mit so großer Sachkenntnis entwickelte Darstellung als wertvolles Hilfsmittel gelten muß, in einen großen Teil der Gedanken einzuführen, die dem Valenzproblem gewidmet worden sind. Kossel.

G. Berndt, Grundlagen und Geräte technischer Längenmessungen. Mit einem Anhang von H. Schulz. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. XII u. 374 Seiten. Mit 581 Textabb. Gr.-8°. Berlin 1929. J. Springer. Geb. RM 43.50.

Wenn schon die erste, 1921 erschienene Auflage eine für den Ingenieur wie den Physiker äußerst wertvolle Arbeit war, so ist von der vorliegenden zweiten Auflage, die inhaltlich auf etwa das Dreifache angewachsen ist, zu sagen, daß hier ein Standardwerk geschaffen worden ist, dessen Lektüre jedem experimentell arbeitenden Physiker dringend empfohlen werden kann und das jedenfalls in keiner Bücherei eines physikalischen Instituts fehlen darf. Wenn vor Jahren der Physiker mit berechtigter Skepsis von technischen Messungen sprechen mochte, so liegt heute der Fall derart, daß der Physiker, der ja seinerseits mit immer technischer durchkonstruierten Apparaten zu arbeiten gewohnt ist, mit Vorteil Kenntnis nehmen kann von hervorragenden meßtechnischen Methoden und Anordnungen, die durch die Entwicklung des Maschinenbaus sich aus vorwiegend wirtschaftlichen Notwendigkeiten heraus (Austauschbau) zu bemerkenswerter Höhe entwickelt haben. — An dieser Entwicklung hat der Verfasser mit seinem 1924 an der T. H. in Dresden gegründeten „Institut für Meßtechnik und Grundlagen des Austauschbaus“ selbst hervorragenden Anteil. Das Buch enthält viel Originalarbeit und ist bei allen Referaten der verschiedenen Meßmethoden und -geräte durchaus auf physikalisch fundierte Kritik eingestellt. Der Inhalt kann hier nur angedeutet werden: I. Entwicklung des Meßwesens. II. Strichmaße und ihre Messung. III. Endmaße und ihre Messung. IV. Technische Meßgeräte mit Maßanzeige. V. Feste Lehren (Meßgeräte ohne Maßanzeige). Anhang von H. Schulz (Physiologische Fehler und Zurückführung des Meters auf die Wellenlänge des Lichtes). — Um nur etwas herauszugreifen: die Endmaße, die heute in der In-

dustrie als letzte Fabriksnormalen benutzt werden, müssen auf wenige zehntausendstel Millimeter benutzbar sein. Dazu müssen sie bei der Herstellung auf mindestens hunderttausendstel Millimeter gemessen werden. Was das für die Fabrikation besagt, wird dem Fernerstehenden erst bei der Lektüre dieses Buches klar. Die Material- und Herstellungsprobleme sind äußerst interessant. Man lese z. B. den Abschnitt über die Entwicklung der Parallelendmaße, die man als angespannten Satz horizontal, freitragend am einen Ende halten kann; man findet hier recht interessante Dinge über Bedingungen, denen die Oberflächen genügen müssen, über ihre Behandlung, über Natur dieser „Haftkräfte“ usw. Großer Wert wird auf Behandlung interferentieller Meßmethoden, wie überhaupt optische Anordnungen gelegt. Man kann das Buch aufschlagen wo man will — überall findet man kritische Rechnungen, Betrachtungen über Ables- und Meßgenauigkeiten, Gerätegenauigkeit, über das, was man vernünftiger Weise erwarten und verlangen kann — und über das, was man nicht verlangen soll. Verfasser bekämpft den „Genauigkeitsfimmel“ und bemüht sich, sicher mit bestem Erfolge, um die Erziehung zur Kritik. Jeder Studierende der Physik wird mit größtem Gewinn den Berndt-Schulz lesen und mancher Physiker wird sich bei Anschaffung von Meßgeräten vor Enttäuschungen bewahren können, wenn er vorher dies Buch zu Rate zieht. Für die Konstruktion von physikalischen Anordnungen, bei denen die rein technische Seite wichtig ist, wie es ja bei sehr vielen optischen Aufbauten z. B. der Fall ist, kann man hier ungewöhnlich viel Anregungen finden. Auch für die Leiter mechanischer Werkstätten wissenschaftlicher Institute wird das Werk äußerst wertvoll sein. Es sei für diesen Zweck u. a. hingewiesen auf die S. 222 gezeigte Verwendung der Fühlhebel an Werkzeugmaschinen. Wenn auch nicht jede Werkstatt sich alle wünschenswerten Meßgeräte anschaffen kann, so ist es doch schon ein großer praktischer Gewinn, wenn die Kenntnis der Methoden vorhanden ist. Wenn zum Schluß für spätere Auflagen ein Wunsch geäußert werden darf, so wäre es der, die Literaturangaben laufend durczunummerieren. Auch ein Sachregister wäre zweckmäßig. Dem Buche ist weite Verbreitung zu wünschen.

H. Hörig.

W. Wien und F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Unter Mitarbeit von H. Lenz. Bd. 9, 1. — H. v. Wartenberg, Hohe und tiefe Temperaturen. — H. Lenz, Gasverflüssigung. — O. Knoblauch und H. Reiher, Wärmeleitung. — W. Wien und C. Müller, Wärmestrahlung. — Leipzig 1929. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Geh. RM 42.60, geb. RM 44.60.

Der Band behandelt die Erzeugung und Messung hoher und tiefer Temperaturen, sowie die Wärmeleitung und -Strahlung und zerfällt in die vier großen Abschnitte, die in der Überschrift genannt sind. Jeder dieser Abschnitte bringt das für den experimentellen und den technischen Physiker Wichtige in einfacher, bequem lesbarer, übersichtlicher und dabei genügend erschöpfender Weise. In dem umfangreichen Abschnitt (140 Seiten) über Gasverflüssigung findet man alles, was zum Verständnis der verschiedenen Prozesse notwendig ist, sowie die Beschreibung

der vorhandenen Gasverflüssigungsanlagen in den bekannten Kältelaboratorien. Er besteht aus den drei Kapiteln: Thermodynamische Grundlagen der Gasverflüssigung, die Technik der Gasverflüssigung, die Trennung der Gase und die Anwendung der Gasverflüssigung in der Technik. Die Verfasser des 3. Abschnittes betonen in ihrer Vorbemerkung, daß sie „gemäß dem starken Anteil, den die technische Physik in den letzten Jahrzehnten an der Wärmeforschung genommen hat, absichtlich die technische Seite und die technischen Anwendungen in den Vordergrund gestellt haben“. Es ist das sehr zu begrüßen und ich glaube, daß der von ihnen verfaßte umfangreiche Aufsatz (145 Seiten) nicht so selten gelesen und benutzt werden wird, wie sie es in ihrer Vorbemerkung befürchten. Jedenfalls verdient er es, und er wird dem Leser durch die gute Systematik, durch die gewandte Schreibweise und das umfangreiche verwendete Material sehr gute Dienste leisten. Im einzelnen zerfällt er in die vier Kapitel: Wärmeleitung, Wärmeübergang durch Mitführung, Wärmeübertragung durch Strahlung, einige praktische Anwendungen. Endlich der letzte Abschnitt, die Wärmestrahlung, zum größten Teil von dem Mitbegründer der modernen Theorie der Wärmestrahlung geschrieben, ist in die drei Unterabschnitte geteilt: Die Theorie der Wärmestrahlung, Methoden der Strahlungsmessungen, experimentelle Prüfung der Strahlungsgesetze und die Bestimmung der Konstanten. Er bringt in behaglicher Ausführlichkeit die Gesetze der Wärmestrahlung und ihre theoretische und experimentelle Begründung und ist eine wertvolle Darstellung der Entwicklung dieses Gebietes und der Untersuchungen auf diesem Gebiet. Bei der Bedeutung der Strahlungskonstanten für die moderne Physik scheint es berechtigt, daß die älteren, neueren und neuesten Arbeiten ihrer Bestimmung im einzelnen eingehend und kritisch besprochen worden sind, und ihnen allein 50 Seiten gewidmet wurden.

Der Band ist geschmückt mit dem bekannten ausgezeichneten Bild Wilhelm Wiens, dem es nicht vergönnt war, die Vollendung des Bandes, geschweige denn des ganzen von ihm mit herausgegebenen wertvollen Werkes zu erleben.

Valentiner, Clausthal.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Freiburg i. Br. Dr. Wolfgang Seith für physikalische Chemie, an der Universität Budapest Dr. E. Pascu für Organische Chemie.

Ernannt: Dr. G. Fischer, München, zum planmäßigen a. o. Professor für Chemie an der Universität Freiburg i. Br., der a. o. Professor an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Benno Gutenberg zum ord. Professor für Geophysik am Institute of Technology in Pasadena (Pa), der ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Ernst Terres in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Berlin.

Gestorben: Der Professor Dr. K. Ulsch, Freising, früher o. Professor der Chemie an der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei in Weihenstephan.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis § 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 16.20, im Ausland § 5.20. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet. Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. P. Debye, Leipzig C 1, Linnéstr. 5, Physikalisches Institut, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 15

Ausgegeben am 1. August 1930
Nr. 811. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- P. Kapitza, Die Veränderung des Widerstandes von Goldkristallen in einem Magnetfeld bei sehr tiefen Temperaturen und die Supraleitfähigkeit S. 713—720.
- Cl. Schaefer u. H. Pese, Zur Definition der Sättigung. S. 720—737.
- E. Ekefors, Spektren im extremen Ultraviolett. Mit Tafel XX. S. 737—738.
- U. Ph. Lely, Ein Experiment das die Kräfte demonstriert, welche die Verschiebung der Kontinente verursachen können. S. 738—742.
- H. Keefer, Ein Vorlesungsversuch mit flüssigem Sauerstoff. S. 742—743.

Besprechungen:

- O. D. Kellogg, Foundations of Potential Theory. S. 743.
- G. Wiarda, Integralgleichungen unter besonderer Berücksichtigung der Anwendungen. S. 743.
- G. Bruhat, Traité de Polarimétrie. S. 743—744.
- Th. Wulf, Lehrbuch der Physik. S. 744.
- Grimsehl's Lehrbuch der Physik. I. Band. Mechanik, Wärmelehre, Akustik. S. 744.

Personalien. S. 744.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat

Quarz

Flußspat

Gips u. Glimmer

Steinsalz

Glas

B. Halle Nachfl.

Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz

LEHRBUCH DER OPTIK

von

Prof. Dr. K. Försterling

Direktor

des Instituts für theoretische Physik
an der Universität Köln

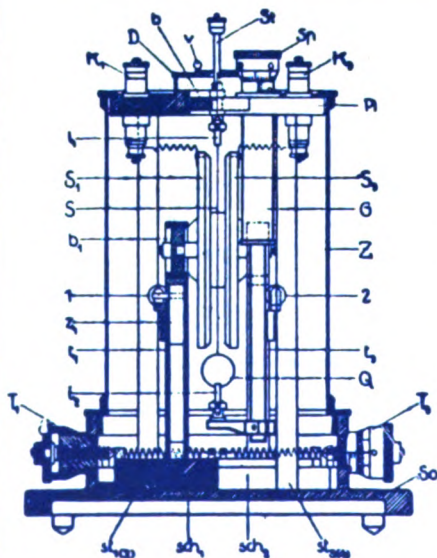
Mit 193 Abbildungen

XII und 610 Seiten in Großoktav
Brosch. RM 38.—, Leinen RM 40.—

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

M Ü N C H E N



Saiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvano-
meter und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über
einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 15

1. August 1930

Redaktionsschluß für Nr. 17 am 10. August 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

P. Kapitza, Die Veränderung des Widerstandes von Goldkristallen in einem Magnetfeld bei sehr tiefen Temperaturen und die Supraleitfähigkeit. S. 713.

Cl. Schaefer u. H. Pese, Zur Definition der Sättigung. S. 720.

E. Ekefors, Spektren im extremen Ultraviolett. Mit Tafel XX. S. 737.

U. Ph. Lely, Ein Experiment das die Kräfte demonstriert, welche die Verschiebung der Kontinente verursachen können. S. 738.

H. Keefer, Ein Vorlesungsversuch mit flüssigem Sauerstoff. S. 742.

Besprechungen:

O. D. Kellogg, Foundations of Potential Theory. S. 743.

G. Wiarda, Integralgleichungen unter besonderer Berücksichtigung der Anwendungen. S. 743.

G. Bruhat, Traité de Polarimétrie. S. 743.

Th. Wulf, Lehrbuch der Physik. 2. Aufl. S. 744.

Grimsehl's Lehrbuch der Physik. I. Band. Mechanik, Wärmelehre, Akustik. 7. Aufl. S. 744.

Personalien. S. 744.

Redaktionelle Mitteilungen:

Herr Professor Dr. Harms hat sich gezwungen gesehen, wegen Überlastung mit anderen Arbeiten aus der Redaktion auszutreten. Manuskriptsendungen von Originalarbeiten sind nunmehr zu richten an: Herrn Professor Dr. P. Debye, Leipzig C 1, Linnéstraße 5.

Die Redaktion der zusammenfassenden Berichte wird, wie bisher, von Herrn Professor Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstraße 43, weitergeführt.

Wir sprechen Herrn Professor Harms für seine Tätigkeit im Interesse der Zeitschrift unseren besten Dank aus.

Redaktion und Verlag.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Veränderung des Widerstandes von Goldkristallen in einem Magnetfeld bei sehr tiefen Temperaturen und die Supraleitfähigkeit¹⁾.

(Kritische Bemerkungen zu den neuesten Arbeiten von Meißner und Scheffers²⁾).

Von P. Kapitza.

Im vergangenen Jahre hatte Verf. über systematische Untersuchungen über die Veränderung des Widerstandes, die bei einer Reihe von Metallen in starken Magnetfeldern auftritt, berichtet. Als Ergebnis dieser Arbeiten wurden die folgenden Formeln gefunden, die die relative Änderung des Widerstandes $\Delta R/R_0$ mit dem Feld H ausdrücken:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \beta' \frac{H^2}{3 H_k^2} \quad H \leq H_k \quad (1)$$

und

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \beta' \left(H - H_k + \frac{H_k^2}{3 H} \right) \quad H > H_k \quad (2)$$

β' und H_k sind bei gegebener Metallprobe und gegebener Temperatur konstant. Diese beiden Ausdrücke bilden eine kontinuierliche Kurve und es ist ersichtlich, daß Formel (1), die für die schwächeren Felder gilt, ein Ansteigen des Widerstandes mit dem Quadrate von H zeigt, während Formel (2), die für starke Felder gilt, eine Widerstandsveränderung nach einem linearen Gesetz zeigt. Diese beiden Formeln wurden auf mathematischem Wege unter folgender Annahme erhalten: Es ist bekannt, daß in einem Metall, das sich nicht in einem kristallin vollkommenen Zustand befindet und das geringe Spuren von Verunreinigungen enthält, eine Störung vorhanden ist, durch die der spezifische Widerstand des Metalles anwächst. Verf. hat eine Hypothese vorgeschlagen, nach der durch das äußere Magnetfeld der spezifische Widerstand in ähnlicher

1) Übersetzt mit Erlaubnis der Royal Society aus Proc. Roy. Soc. 126, S. 683.

2) Physik. Zeitschr. 30, 827, 1929.

Weise anwächst, wie durch innere Inhomogenitäten, die also einem inneren ungeordneten Magnetfeld seiner Wirkung nach gleichzusetzen sind. Wenn nämlich das Metall einem äußeren Magnetfeld H ausgesetzt wird, so ist die Widerstandszunahme so, als wäre sie hervorgerufen durch eine Kombination dieser beiden Felder. Es wurde ferner angenommen, daß der Widerstandsanstieg proportional dem Magnetfeld ist, was zu Formel (1) und (2) führt, die mit allen meinen experimentellen Ergebnissen sehr gut übereinstimmen. Aus dieser Hypothese lassen sich einige wichtige Folgerungen ziehen.

Wir können erst einmal erwarten, daß das lineare Gesetz der Widerstandsänderung, wenn wir statt eines Metalles in Drahtform, wie es bei den meisten meiner Untersuchungen geschehen ist, einen chemisch sehr reinen Einkristall nehmen, bei viel geringeren Magnetfeldern auftritt und schon bei Feldern, wie sie durch gewöhnliche Elektromagneten erzeugt werden, erhalten werden kann. So beträgt schätzungsweise für die besten zur Verfügung stehenden Goldkristalle das kritische Feld für $H_k = 3$ kG, während für Gold in Drahtform das kritische Feld unter den bestmöglichen Bedingungen nie geringer war, als 60 kG. Wenn wir einem vollkommenen Kristall noch näher kommen, so können wir also im Idealfall erwarten, endlich ein lineares Gesetz der Widerstandsänderung

$$\Delta R/R_0 = \beta' H \quad (3)$$

zu erhalten.

Eine zweite wichtige Folgerung aus meiner Hypothese ist die, daß durch Störungen, hervorgerufen durch strukturelle Gitterinhomogenitäten, der spezifische Widerstand eines idealen Metalles um einen Wert ΔR_0 vergrößert wird, den ich „additiver Widerstand“ nannte und den ich einem Widerstandsanstieg durch ein ungeordnetes Magnetfeld H_k gleichsetze. Der numerische Wert von ΔR_0 kann leicht aus Formel (1) und (2) erhalten werden, wenn die Werte von β' und H_k experimentell bestimmt sind. Wir erhielten für

$$\Delta R_0/R_0 = \beta' H_k. \quad (4)$$

Eine geometrische Darstellung des Wertes $\Delta R_0/R_0$ kann erhalten werden dadurch, daß man eine Asymptote zu der durch Formel (1) und (2) gegebenen Kurve zieht. Der negative Wert der Ordinate, der von dieser Asymptote abgeschnitten wird, ist gleich $\Delta R_0/R_0$. Der so, innerhalb des Temperaturbereiches meiner Versuche, erhaltene Wert von ΔR_0 scheint für ein gegebenes Metall konstant zu sein und wenn wir ΔR_0 vom Gesamtwiderstand R einer gegebenen Metallprobe subtrahieren, so erhalten wir den Widerstand R_{id} , der den für ein gegebenes Element und einer bestimmten Temperatur konstanten idealen spezi-

fischen Widerstand darstellt. ΔR_0 wächst bei Vorhandensein von strukturellen Inhomogenitäten der Metallprobe und es scheint aus den experimentellen Daten, daß die Werte von ΔR_0 von derselben Größenordnung seien, wie der Restwiderstand, den wir erwarten, wenn wir die Probe bis zu Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt abkühlen. Dies führte zu meiner Annahme der Identität des additiven und des Restwiderstandes.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichteten Meißner und Scheffers (loc. cit.) über einige wertvolle Untersuchungen über die Veränderung des Widerstandes von Goldkristallen in einem Magnetfeld bei tiefen Temperaturen. Im Verlauf dieser Arbeit kommen die beiden Verfasser auch zu einer Überprüfung der Fragen, über die ich berichtet habe. Die Schlüsse, die sie aus ihren Versuchen ziehen, zeigen nicht vollständige Übereinstimmung mit meiner Hypothese, obwohl einige allgemeine Gesichtspunkte des linearen Widerstandsgesetzes von ihnen als richtig angesehen werden. Es soll, da ich mit der Art der Darstellung und Interpretation, die Meißner und Scheffers für ihre Ergebnisse anwenden, nicht ganz einverstanden bin, im folgenden versucht werden, zu zeigen, daß dieselben Ergebnisse, wenn sie nur von einem anderen Gesichtspunkt aus als dem von Meißner und Scheffers betrachtet werden, eine gute Stütze für meine Hypothese ergeben.

Meißner und Scheffers haben drei Proben von Gold untersucht, zwei in Form von Einkristallen (Au_{11} und Au_8) und eine in Form von Draht (Au_{11}). Die Versuche wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ($78,5^\circ K$), des flüssigen Wasserstoffs ($20,4^\circ K$) in einem Magnetfeld bis zu 12,5 kG und bei der Temperatur von flüssigem Helium in einem Feld bis zu 0,6 kG durchgeführt. Die Ergebnisse sind eingetragen in Kurven, in denen das Magnetfeld auf der Abszisse und die relative Widerstandsänderung auf der Ordinate aufgetragen sind. In der Darstellung ihrer experimentellen Ergebnisse wird von Meißner und Scheffers der Widerstandsanstieg ΔR auf den Widerstand R_0 bei einer Temperatur von $0^\circ C$ bezogen, während ich den Widerstandsanstieg auf den Widerstand bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs beziehe. Obwohl es von keinerlei Wichtigkeit für die Diskussion der Ergebnisse ist, will ich, um Konfusionen bei den Formeln zu vermeiden, an Meißner und Scheffers' Bestimmungen der Widerstandsänderungen festhalten und, um zwischen dem früher gebrauchten Wert von β und dem jetzt gebrauchten zu unterscheiden, von β' sprechen. Einige der von Meißner und Scheffers wiedergegebenen Diagramme sind in Fig. 1

und 2 dargestellt. Die einzelnen Punkte wurden photographisch von der Arbeit von Meißner und Scheffers kopiert und sind durch kleine Kreise gekennzeichnet.

Es ist besonders aus den bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff aufgenommenen Kurven ersichtlich, daß der allgemeine Verlauf der

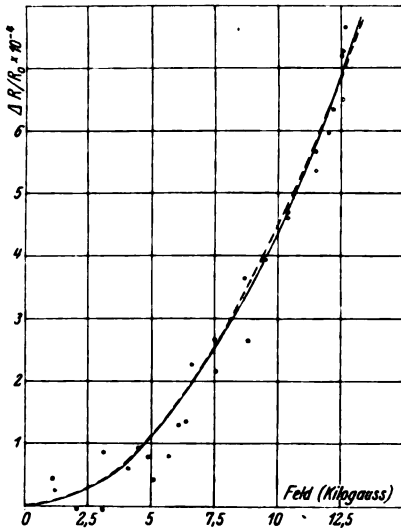


Fig. 1.

Kurve mit dem der Kurve, die von meinen Formeln (1) und (2) erwartet werden kann, übereinstimmt. Nach einer anfänglichen Krümmung steigt die Kurve gerade an. Zur Erklärung dieser Kurve nehmen Meißner und Scheffers aus mir nicht bekannten Gründen eine der meinen verschiedene Formel an. Die Widerstandsänderung folgt nach ihnen einem hyperbolischen Gesetz, das, ausgedrückt in den Konstanten der Formeln (1) und (2) lautet:

$$\Delta R/R_0 = \beta' (\sqrt{H^2 + H_k^2} - H_k) \quad (5)$$

Diese Formel gibt ebenfalls ein lineares Gesetz, wenn H sehr groß ist gegenüber H_k und ein quadratisches Gesetz, wenn H sehr gering ist.

Trotzdem die Formeln (2) und (5) letzten Endes dieselbe Asymptote ergeben, ist doch ein deutlicher Unterschied zwischen ihnen insofern, als die durch Formel (5) erhaltenen Werte immer oberhalb denen durch (1) und (2) erhaltenen liegen; die Formel von Meißner und Scheffers legt sich auch nicht so gut an die Asymptote an, als die von mir aufgestellte. Wenn wir H_k und β' aus den experimentell erhaltenen Kurven durch Formel (5) und Formel (1) und (2) abzuleiten versuchen, so erhalten wir nur dann ähnliche Werte, wenn die Kurve sich über einen Bereich erstreckt, innerhalb dessen der Maximalwert von H sehr groß ist im Vergleich zu dem

von H_k . Wenn, wie in den meisten der vorliegenden Versuche, diese Bedingung nicht erfüllt ist, so treten in den Ergebnissen aus meiner Formel und denen von Meißner und Scheffers beträchtliche Unterschiede ein.

Wir wollen zuerst die experimentellen Ergebnisse diskutieren, die an dem Goldkristall Au₁₁ erhalten wurden, der nach Meißner und Scheffers der vollkommenste Kristall gewesen ist. Die Werte, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs an diesem Kristall erhalten wurden, sind in Fig. 1 durch kleine Kreise wiedergegeben. Die Kurve, von der Meißner und Scheffers annehmen, daß sie das Gesetz der Widerstandsänderung darstellt, ist ausgezogen, die von ihnen mittels Formel (5) erhaltenen Werte von β' und H_k sind folgende: $H_k = 50$ kG, $\beta' = 5,6 \cdot 10^{-7}$, der additive Widerstand beträgt $\Delta R_0/R_0 = 28 \cdot 10^{-3}$. (In Meißner und Scheffers' Bezeichnung $\Delta R_0/R_0 = a$, $H_k = b$.) Die Kurve, die ich durch meine Formeln (1) und (2) erhalte, ist in Fig. 1 gestrichelt dargestellt; ich erhalte Werte von $H_k = 7,8$ kG, $\beta' = 1,07 \cdot 10^{-7}$ und

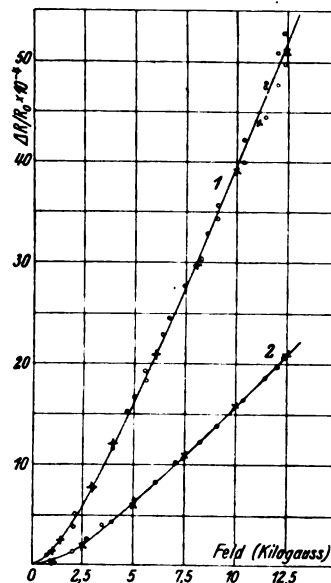


Fig. 2.

$\Delta R_0/R_0 = 0,8 \cdot 10^{-3}$, das ist ein 30mal kleinerer additiver Widerstand, als nach der Schätzung von Meißner und Scheffers. Aus Fig. 1 folgt, daß der geringe Unterschied zwischen den Kurven von Meißner und Scheffers und mir innerhalb der durch das Experiment bedingten Fehlerquellen liegt. Die Kurve, die Meißner und Scheffers bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff am selben Kristall erhalten, ist durch die ausgezogene Linie in Fig. 2 wiedergegeben. Die von ihnen aus Formel (5) abgeleiteten Werte betragen: $H_k = 2,5$ kG, $\beta' = 4,8 \cdot 10^{-7}$ und $\Delta R_0/R_0 =$

Tabelle.

	Kristall Au_{11}				Kristall Au_6			Draht Au_{11}		
	H_k kg	β' $\times 10^7$	$\Delta R_0/R_0 \cdot 10^3$		H_k kg	β' $\times 10^7$	$\Delta R_0/R_0$ $\times 10^3$	H_k kg	β' $\times 10^7$	$\Delta R_0/R_0 \cdot 10^3$
			Meine Formeln	Meißner und Scheffers						
Flüssiger Stickstoff T (78,5° K)	7,8	1,07	0,8	28,0	7,8	1,07	0,8	187	3	56
Flüssiger Wasserstoff T (20,4° K)	1,65	4,68	0,77	1,2	2,5	2,06	0,5	—	—	—
Flüssiges Helium T (4,2° K)	0,5?	7,5?	0,4?	0,18	—	—	—	—	—	—
Restwiderstand gemessen von Meißner und Scheffers. $R_r/R_0 \cdot 10^3$	—	—	0,38	—	—	—	1,0	—	—	35

$1,2 \cdot 10^{-3}$. Aus meinen Formeln komme ich zu den in der Figur durch Kreuze angezeigten Werten, die mit der Kurve so gut übereinstimmen, daß sie dieselbe Linie ergeben. Die aus meinen Formeln erhaltenen Werte betragen $H_k = 1,65$ kG $\beta' = 4,68 \cdot 10^{-7}$, $\Delta R_0/R_0 = 0,77 \cdot 10^{-3}$.

Die Übereinstimmung der Werte mit denen von Meißner und Scheffers ist hier besser, als bei den Versuchen mit flüssigem Stickstoff. Dies war auch zu erwarten, da der Wert von H_k kleiner ist als der Maximalwert von H , dem Magnetfeld, innerhalb dessen die Versuche durchgeführt wurden. Bei der Temperatur von flüssigem Helium endlich kommen Meißner und Scheffers zu $H_k = 0,37$ kG, $\beta' = 4,9 \cdot 10^{-7}$, $\Delta R_0/R_0 = 0,18 \cdot 10^{-3}$. Da nur sieben Punkte bei drei verschiedenen Feldstärken gemessen wurden und die einzelnen Ergebnisse für dasselbe H mehr als 25 Proz. differieren, so ist es unmöglich, irgendwelche bestimmte Werte von H_k und β abzuleiten, die ja vollkommen von der Form der Kurve abhängen. Es ließe sich z. B. mit meinen Formeln eine Kurve darstellen, die zwischen den gemessenen Punkten läuft mit folgenden verschiedenen Werten: $H_k > 0,5$ kG, $\beta' > 7,5 \cdot 10^{-7}$ und $\Delta R_0/R_0 > 0,38 \cdot 10^{-3}$; um zuverlässige Werte zu erhalten, müßte jedoch der Bereich des Magnetfeldes, in dem der Versuch durchgeführt wird, beträchtlich über 0,6 kG erhöht werden. Alle so erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt. Wir sehen, daß die Werte von $\Delta R_0/R_0$, die nach meinen Formeln erhalten wurden, für verschiedene Temperaturen ziemlich konstant zu sein scheinen, in Übereinstimmung mit den Forderungen meiner Hypothese. Meißner und Scheffers kamen durch ihre Formeln zur entgegengesetzten Folgerung.

Die Werte von H_k und β' wurden für den zweiten Kristall Au_6 von Meißner und Scheffers mitbestimmt. Die von mir für diesen Kristall durch meine Formel erhaltenen Werte sind in obiger Tabelle wiedergegeben. Ich nahm für die Temperatur flüssigen Stickstoffs für H_k und β' dieselben Werte wie für den Kristall Au_{11} an, die experimentellen Fehler sind in diesem Falle so groß, daß Meißner und Scheffers von einer Trennung der Kurve absehen. Auch bei der Temperatur flüssigen Wasserstoffs ist, wie aus Fig. 2 ersichtlich, die Übereinstimmung meiner theoretischen Kurve mit dem Experiment sehr gut. Bei der Temperatur flüssigen Heliums erreicht in dem verwendeten Bereich des magnetischen Feldes die Kurve nicht den linearen Teil, jede Ableitung von β' und H_k ist, ebenso wie im Falle des Kristalles Au_{11} , zwecklos.

Der Draht Au_{11} endlich, der nach Meißner und Scheffers nicht sehr rein war, müßte meiner Ansicht nach ein großes H_k ergeben und annäherungsweise wenigstens dem quadratischen Gesetz im Bereich der Magnetfelder, die bei den vorliegenden Versuchen zur Anwendung kamen, folgen. Wir können tatsächlich eine theoretische Kurve ziehen, die sich zwischen die experimentell gefundenen Punkte einfügt. Unter der Annahme, daß bei einer Temperatur von flüssigem Stickstoff der Draht dasselbe β' besitzt wie der in meinem ursprünglichen Versuch benutzte Draht Au_{11} (S. 302 loc. cit.), erhielten wir für $H_k = 187$ kG und für $\Delta R_0/R_0 = 56 \cdot 10^{-3}$, obwohl die so erhaltenen Werte nur als sehr angenähert zu gelten haben. Betrachten wir die Kurve von Meißner und Scheffers für diesen Draht bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, so sehen wir, daß sie viel stärker gebogen erscheint, als die Kurve für

die Kristalle, d. h. daß H_k noch sehr groß ist und der lineare Teil bei den Feldern unter 12,5 kG noch nicht erreicht ist; eine Trennung von β' und H_k erscheint demnach nicht möglich.

Es scheint mir nach Prüfung der in Tab. I wiedergegebenen Werte, daß der Schluß von Meißner und Scheffers, daß die Werte von $\Delta R_0/R_0$ mit der Temperatur stark variieren, vollkommen unhaltbar ist, es scheint mir im Gegenteil, daß bei Verwendung meiner Formeln die Konstanz von $\Delta R_0/R_0$ sogar besser ist, als man nach der Genauigkeit und den Bedingungen der vorliegenden Experimente erwarten konnte.

Vor einer weiteren Diskussion der Versuche muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Werte von β' , H_k und $\Delta R_0/R_0$ nicht mit großer Genauigkeit aus einer experimentell erhaltenen Kurve geschätzt werden können, selbst wenn der Bereich des Magnetfeldes, das bei den Messungen zur Anwendung kam, fünf- oder sechsmal größer ist als das kritische Feld H_k . Selbst in diesem Falle ist unter gewissen Bedingungen ein ziemlich beträchtlicher Irrtum möglich. Der Hauptgrund dafür liegt in folgenden zwei Tatsachen: 1. ist es möglich, daß meine Formeln (1) und (2), die unter sehr einfachen Annahmen abgeleitet wurden, in Wirklichkeit nicht exakt das genaue Gesetz der Änderung des Widerstandes für schwächere Felder wiedergeben; in der Ableitung dieser Formeln wurden ja einige vereinfachte Annahmen gemacht (S. 348 loc. cit.), vor allem die, daß die Felder H_k ungeordnete Verteilung und konstanten Wert besitzen. Dies kann kaum der Fall sein. Andererseits können wir, selbst wenn die Formeln korrekt sind, besonders in guten Kristallen kaum erwarten, daß die Inhomogenitäten gleichmäßig über das ganze Volumen des Kristalles verteilt sind. An einigen Stellen beispielsweise, an denen der Kristall stärker beansprucht wurde, wie es beim Einspannen immer der Fall sein wird, werden die Störungen größer sein und ein größeres H_k hervorrufen; an anderen Stellen ist H_k vielleicht sehr gering oder selbst Null. Daraus folgt, daß die wirklich beobachtete Kurve eine Überlagerung einer Reihe von solchen Kurven darstellt, wie sie durch (1) und (2) mit verschiedenem H_k wiedergegeben werden; daraus folgt wieder, daß die Kurve des quadratischen Gesetzes am Anfang abgeflachter sein wird und im Bereich des linearen Gesetzes bei stärkeren Feldern selbst bei großem H eine Biegung zeigen wird. Für eine genaue Bestimmung von β' und H_k müssen Versuche unternommen werden, bei denen H nicht nur im Vergleich mit dem ungefähren Wert H_k aus der Kurve, sondern mit dem maximalen Wert H_k des Metalles groß ist; nur dann gibt die Asymptote den genauen Wert für $\Delta R_0/R_0$. Wir können daher trotz der Tatsache

eines konstanten Wertes für ΔR_0 , der aus Meißner und Scheffers' Versuchen durch meine Formeln erhalten wurde, nicht von einem absoluten Beweis sprechen, nur bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs war H viel größer als H_k , während bei den anderen Temperaturen diese Bedingung nicht erfüllt war, so daß in diesen Fällen die Konstanz von $\Delta R_0/R_0$, die hier gefunden wurde, überraschenderweise gut war.

Der zweite Punkt, der in Verbindung mit meiner Hypothese von Interesse ist, ist die Frage nach der Identität des additiven Widerstandes $\Delta R_0/R_0$ und des Restwiderstandes R_r/R_0 der Drahtprobe, die von Meißner und Scheffers bei der Temperatur des flüssigen Heliums untersucht wurde. Die von ihnen erhaltenen Werte sind in der letzten Reihe der Tabelle wiedergegeben. Wie ersichtlich, ist für beide Kristalle Au_{11} und Au_8 der additive und der Restwiderstand von derselben Größe. Auch die Schätzung des additiven Widerstandes des Golddrahtes Au_2 stimmt trotz der Tatsache, daß er hundertmal größer ist als der eines Kristalles, mit den aus den magnetischen Messungen erhaltenen Werten des additiven Widerstandes überein. Daß die Werte in allen diesen Fällen gewiß nicht identisch sind, braucht nicht notwendigerweise zurückgeführt werden auf verschiedene Fehler bei der Ableitung von β' und H_k aus den Kurven, sondern kann allgemeinere Gründe haben. Neben den durch das Experiment bedingten Fehlern sind gewiß noch andere Faktoren, die berücksichtigt werden müssen. So ist es beispielsweise möglich, daß der Kristall bei verschiedenen Temperaturen durch Kräfte, die auf die thermische Kontraktion zurückzuführen sind und die von der Art der Einspannung des Kristalles abhängen, ungleichmäßig deformiert war (Meißner und Scheffers geben leider keine Einzelangaben über die Versuchsanordnung)¹⁾. Dadurch werden notwendigerweise $\Delta R_0/R_0$ und R_r/R_0 beeinflusst. Aber selbst wenn diese Fehlerquellen vermieden

1) Auch in anderer Hinsicht wird durch das Fehlen von experimentellen Einzelheiten die Diskussion der Versuche erschwert. So ist beispielsweise von den beiden Autoren nicht angegeben, ob irgendwelche Vorsichtsmaßregeln getroffen wurden, um die thermische E.M.K. im Kristall zu eliminieren. Durch Umkehr der Stromrichtung kann dies leicht erreicht werden. Außerdem kann bei nichtsymmetrischer Stellung der Kontakte in einem kurzen Kristallstück eine E.M.K. durch einen Hulleffekt hervorgerufen werden, die ebenfalls durch Umkehr des Feldes eliminiert werden kann. Wenn durch irgendeinen Zufall diese Vorsichtsmaßregel von Meißner und Scheffers außer acht gelassen würde, so könnten sie beispielsweise das unerwartete Phänomen der Differenz von β' für verschiedene Kristalle erklären. (Hinzugefügt in der deutschen Übersetzung.)

sind, so ist es durchaus möglich, daß die Differenz zwischen $\Delta R_0/R_0$ und R_p/R_0 allein durch die Tatsache bedingt ist, daß die Störungsstellen im Kristall nicht gleichmäßig verteilt sind, der Kristall also an verschiedenen Stellen einen verschiedenen spezifischen Widerstand besitzt. Der Strom, der durch den Kristall fließt, wird im Durchschnitt nicht gleichmäßig verteilt. Wenn ein Magnetfeld von einigen Kilogauß angelegt wird, so wird der Widerstand in den verschiedenen Teilen des Kristalles ungleichmäßig steigen, und da bei der Temperatur flüssigen Heliums oder flüssigen Wasserstoffs der Widerstand des Kristalles auf das Doppelte steigt, so wird im Magnetfeld der Strom eine verschiedenartige Verteilung erfahren, als ohne das Feld. Der additive Widerstand, den wir im Magnetfeld gemessen haben, wird in diesem Fall in Verbindung zu bringen sein mit dieser neuen Verteilung des Stromes, für die der Restwiderstand verschieden sein wird von dem, der bei Messungen in der Nähe des absoluten Nullpunktes beobachtet wird.

Alle diese Betrachtungen sprechen dafür, daß die Übereinstimmung zwischen dem additiven Widerstand $\Delta R_0/R_0$, wie er aus den Messungen erhalten wurde, und dem Restwiderstand R_p/R_0 zufriedenstellend ist. Alle diese von vornherein schwer zu berücksichtigenden Effekte geben uns die Erklärung, warum die von mir früher ausgesprochene Vermutung, daß das kritische Feld für Goldkristalle, das Meißner verwandte, 3 kG hätte sein sollen, nicht ganz korrekt war und in Wirklichkeit zu 7,8 kG gefunden wurde.

Auch einige andere interessante Punkte, die aus der Arbeit von Meißner und Scheffers hervorgehen, wären noch zu berücksichtigen, so z. B. die mögliche Änderung von β' und H_k mit der Temperatur, ferner die Kristallorientierung. Es würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit überschreiten, wenn wir auf alle diese Punkte eingehen würden.

Es soll im folgenden noch auf einen anderen Punkt eingegangen werden, nämlich auf eine Bemerkung von Nernst, die von Meißner und Scheffers angeführt wird und die sich auf die Möglichkeit einer Existenz des linearen Gesetzes bezieht. Das kritische Feld H_k wurde in meinen früheren Versuchen zwischen 60 und 135 kG festgestellt. In den Versuchen von Meißner und Scheffers an Kristallen fällt es, wie wir gesehen haben, bis zum Bereich von 1,65—7,8 kG. Bei vollkommeneren Kristallen besteht die Aussicht einer Verminderung des Wertes des kritischen Feldes zu einem noch geringeren Betrag; es sind keinerlei experimentelle Anhaltspunkte vorhanden dafür, daß wir uns nicht weitgehend einem

linearen Gesetz nähern können, wie in Formel (3) dargestellt. In Übereinstimmung mit den Feststellungen von Meißner und Scheffers nimmt Nernst an, daß ein lineares Gesetz unmöglich sei, da mit einem Wechsel des Vorzeichens des Feldes auch der größer gewordene Widerstand sein Vorzeichen ändern müßte. Diese Annahme ist richtig, wenn das Anwachsen des Widerstandes in einem Magnetfeld durch direkte Einwirkung des Feldes auf die Bewegung der Elektronen hervorgerufen ist, wie in einer Reihe von theoretischen Arbeiten angenommen wird; unter dieser Annahme müssen wir ein quadratisches Gesetz erwarten, wie es tatsächlich auftritt. Die experimentelle Tatsache der Möglichkeit einer Existenz des linearen Gesetzes zeigt uns jedoch, daß das Anwachsen des Widerstandes durch ein Magnetfeld nicht durch direkte Wirkung des Magnetfeldes auf die Bewegung der Elektronen oder Elektronenwellen zurückzuführen ist. Ich nehme vielmehr, wie schon erwähnt, an, daß das Magnetfeld eine Störung im Kristall hervorruft, die einen ähnlichen Einfluß auf die Leitfähigkeit des Kristalles besitzt, wie Verunreinigungen oder Unvollkommenheiten des Kristallgitters. Das bedeutet aber, daß durch das Feld die Bewegung der Elektronen nicht beeinflusst wird, wohl aber die Atome oder das Gitter als solches und erst dadurch tritt ein Einfluß auf den Elektronenfluß ein. Eine Veränderung der Richtung des Feldes wird nur eine Veränderung in der Richtung der Störung verursachen, der Widerstand wird weiter anwachsen.

In ihrer Schlußbemerkung nehmen Meißner und Scheffers zu den in meiner Arbeit mitgeteilten Annahmen über die Entstehung der Supraleitfähigkeit Stellung. Leider gibt es noch keine Theorie der Elektronenleitfähigkeit, die so weit entwickelt wäre, daß sie eine hinreichende Erklärung dieser Erscheinung geben könnte; die größte Schwierigkeit liegt ja nicht in der Erklärung des supraleitenden Zustandes selbst, sondern in der Erklärung des plötzlichen Sprunges bei seinem Erscheinen. Meine Hypothese geht dahin, daß der Anstieg des Widerstandes der supraleitenden Metalle in einem Magnetfeld in keiner Weise verschieden ist von dem anderer Metalle. Andererseits wurde der Schwellenwert des Widerstandes, wie er im Falle der Supraleitung beobachtet wurde, von derselben Größenordnung befunden, wie der von mir gemessene additive Widerstand. Dies führte mich zur Annahme, daß der Mechanismus der Supraleitfähigkeit in dem plötzlichen Verschwinden des additiven Widerstandes besteht, wobei der verbleibende ideale Widerstand viel kleiner ist, als zuerst angenommen wurde. Tatsächlich erscheint diese Hypothese in vielen Fällen sehr geeignet, andere

Erscheinungen des supraleitenden Zustandes zu erklären¹⁾.

Bernal²⁾ gab später eine Erklärung des wahrscheinlichen Mechanismus des Verschwindens des additiven Widerstandes. Er führt es auf ein plötzliches Ausfrieren von Störungsstellen im Kristallgitter beim Schwellenwert der Supraleitfähigkeit zurück. Durch diese Vorstellung konnte Bernal eine wahrscheinliche Erklärung dafür geben, warum nur einige Schwermetalle augenblicklich als Supraleiter gefunden wurden.

Der gewichtigste Einwand, der augenblicklich von experimenteller Seite gegen meine Hypothese erhoben wurde, ist der von Meißner und Scheffers und ein Einwand, ebenfalls aus letzter Zeit, von Bartlett³⁾. Es wird angeführt, daß die Messungen von Kammerlingh Onnes und Tuyn⁴⁾ ergeben, daß in supraleitendem Blei bei einer Temperatur von $4,2^{\circ}$ K der Widerstand 10^{-10} desjenigen bei 273° K beträgt. Andererseits ergeben die von Meißner und Scheffers durch Extrapolation aus der Formel von Grüneisen errechneten Werte einen Widerstand, der im supraleitenden Zustand 10^6 mal zu groß ist, nämlich nur 10^{-4} des Wertes bei 273° K. Dieser Einwand würde in der Tat schwer zu widerlegen sein, wenn ein entscheidender Beweis für die Korrektheit einer solchen Extrapolation bestehen würde. Das Gesetz der Veränderung des Widerstandes innerhalb der letzten Grade oberhalb des absoluten Nullpunktes ist ja tatsächlich unbekannt, und zwar deshalb, weil selbst bei den besten augenblicklich zur Verfügung stehenden Kristallen, wie z. B. auch bei den von Meißner und Scheffers untersuchten, der additive Widerstand bei dieser niedrigen Temperatur viel größer ist, als der ideale, so daß selbst eine angenäherte Trennung der beiden unmöglich ist.

Aus einer eingehenderen Analyse der experimentellen Werte über den Widerstand bei tiefen Temperaturen komme ich zum Schluß, daß Grund vorhanden ist, anzunehmen, daß die Veränderung des Widerstandes im Gebiete der niedrigsten Temperaturen knapp oberhalb des absoluten Nullpunktes viel rascher als nach T^4 oder selbst T^5 sich verändert, wie unlängst von Bloch bemerkt wurde⁵⁾, wahrscheinlich sogar nach irgendeiner Exponentialfunktion ausgedrückt werden kann. Wenn man den Widerstand für verschiedene Temperaturen in einem logarithmischen System aufträgt, wie es vor

einiger Zeit von Borelius¹⁾ getan wurde, so läßt sich die Richtigkeit dieser Behauptung zeigen. Aus diesem Diagramm, in dem Borelius zahlreiche Daten gut untersuchter Metalle eintrug, kann man sehen, daß mit abnehmender Temperatur das Gesetz der Veränderung des Widerstandes schrittweise sich nach höheren Potenzen von T in dem Maße verändert, als die Temperatur abnimmt. Zuerst verändert sich der Widerstand nach T^2 , hierauf innerhalb eines kürzeren Temperaturbereiches nach T^3 , in einem noch kürzeren Bereich gilt das Grüneisensche T^4 -Gesetz; es ist deutlich ersichtlich, daß die Kurve dann noch weiter ansteigt und so die Möglichkeit einer Veränderung nach T^6 oder noch höheren Potenzen anzeigt.

Aus der Kurve in Fig. 3 ist ersichtlich, daß es möglich ist, für Blei bei niedrigen Temperaturen zu sehr geringen Widerstandswerten zu kommen. Ich kam zu den Punkten der Kurve dadurch, daß ich von den Widerstandswerten für

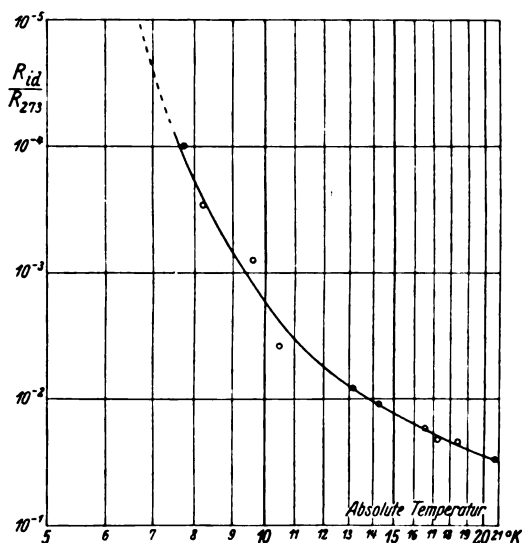


Fig. 3.

Blei oberhalb $7,65^{\circ}$ K²⁾ die Werte des additiven Widerstandes abzog, wobei ich gemäß meiner Theorie den additiven Widerstand gleich dem Schwellenwert des Widerstandes annahm; die so erhaltenen Punkte sind auf einer logarithmischen Skala auf der Vertikalachse aufgetragen. Die entsprechenden absoluten Temperaturen sind, ebenfalls logarithmisch, auf der Abszisse eingezeichnet. Die für diesen Punkt gezogene Kurve steigt in dem Maß kontinuierlich an, wie die Temperatur abnimmt. Es muß hier bemerkt

1) Vgl. Nature **123**, S. 870, 1929 und loc. cit. S. 356.

2) Trans. Faraday Soc. **25**, S. 373, 1929.

3) Nature **123**, S. 870, 1929 und loc. cit. S. 356.

4) Leiden Communication, Nr. 198.

5) Zeitschr. Physik **59**, S. 208, 1929.

1) Zeitschr. Phys. **54**, S. 807, 1929.

2) Die Daten sind aus den von Kammerlingh Onnes und Tuyn zusammengestellten Tabellen entnommen (Leiden, Communication Nr. 58, S. 23).

werden, daß eine logarithmische Skala verwendet wurde; das bedeutet, daß n , wenn wir das Gesetz der Änderung des Widerstandes durch T^n ausdrücken, kontinuierlich bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt ansteigt.

Aus der Kurve in Fig. 3 ist ersichtlich, daß durch Extrapolation der Kurve bis zur Temperatur von $4,2^0$ K, bei der die Versuche von Kammerlingh Onnes und Tuyn unternommen wurden, man Werte für R_{td}/R_{273} erhalten kann, die größenordnungsmäßig 10^{-10} , oder selbst noch kleiner sein können. Eine genaue Extrapolation ist unmöglich, ich glaube jedoch, daß die Kurve zeigt, daß vom rein experimentellen Standpunkt aus es vollkommen unmöglich ist, die Möglichkeit eines idealen Widerstandes bei den geringen Werten, die im supraleitenden Zustand beobachtet wurden, zu bestreiten.

Ich möchte noch darauf hinweisen, daß die Annahmen, die ich in meinen früheren Arbeiten im Hinblick auf das Gesetz der Widerstandsänderung in einem Magnetfeld dargestellt habe und ebenso meine Darlegungen über die Supraleitfähigkeit eine gute Arbeitshypothese ergeben und uns ein neues Arbeitsfeld erschlossen haben. Obwohl wir noch weitere experimentelle Bestätigungen der Genauigkeit unserer Annahmen benötigen, so scheinen doch die letzten experimentellen Ergebnisse von Meißner und Scheffers, wenn sie durch meine ursprünglichen Formeln erklärt werden, nicht nur die Korrektheit der Gedankengänge meiner Theorien zu verstärken, sondern auch ihren Anwendungsbereich zu vergrößern.

Zusammenfassung.

Die von Meißner und Scheffers erhaltenen experimentellen Ergebnisse der Widerstandsveränderung von Goldkristallen in einem Magnetfeld bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff, flüssigem Wasserstoff und flüssigem Helium werden diskutiert. Die Interpretierung dieser Versuche durch Meißner und Scheffers wird kritisiert; sie sind im Widerspruch zu einigen theoretischen Annahmen, die vom Verf. darüber ausgesprochen wurden.

Es wird gezeigt, daß durch eine Erklärung der experimentellen Ergebnisse mit den ursprünglichen Formeln des Verf. volle Übereinstimmung hinsichtlich der theoretischen Annahme erzielt wird.

Die kritischen Bemerkungen von Meißner und Scheffers über die Annahme des Verf. über den Ursprung der Supraleitfähigkeit werden besprochen.

Ich bin Herrn Dr.-Ing. P. Rosbaud für seine Unterstützung bei der Übersetzung dieser Arbeit sehr dankbar.

Cavendish Magnetic Laboratory, Cambridge.

(Eingegangen 26. April 1930.)

Zur Definition der Sättigung.

Von Clemens Schaefer und Herbert Pese.

1. In den letzten Jahren sind wiederholt Veröffentlichungen erschienen, welche die Richtigkeit und Brauchbarkeit der Dreikomponententheorie verneinen. Ohne in Abrede zu stellen, daß diese Theorie nicht nur ergänzungsfähig, sondern in mannigfacher Hinsicht sogar ergänzungsbedürftig ist, muß doch festgestellt werden, daß bisher alle als besser empfohlenen Farbtheorien auch nicht entfernt soviel leisten wie sie. Wenn dies von manchen Gegnern verkannt wird und unberechtigte Vorwürfe immer wieder gegen sie erhoben werden, so kann das nur daran liegen, daß die Kenntnis der Grundlagen der Dreikomponententheorie oft nicht so eingehend ist, wie man es in Anbetracht der hervorragenden Namen, an welche diese Theorie anknüpft — es sei auf Newton, Th. Young, Graßmann, Helmholtz, Maxwell und verschiedene bewährte Physiker der Gegenwart hingewiesen — erwarten sollte.

Als besonders schwerwiegend unter allen Einwänden gegen die Dreikomponententheorie ist die Behauptung zu werten, sie stehe nicht mit der Erfahrung im Einklange und widerspreche ihr sogar oft. Es erscheint darum angebracht, die Grundlagen dieser Theorie in aller Kürze im 1. Kapitel der vorliegenden Arbeit zu besprechen, wobei besonderer Nachdruck auf den innigen Zusammenhang zwischen Erfahrung und Theorie gelegt werden soll.

I. Die Grundlagen der Dreikomponententheorie.

2. Das natürliche Farbensystem. Jede auf normale Weise zustande kommende Gesichtsempfindung wird durch Lichtstrahlen hervorgerufen, deren Wellenlänge zwischen $\lambda_0 = 390 \mu\mu$ und $\lambda_1 = 750 \mu\mu$ liegt. Innerhalb dieser Grenzen des sichtbaren Spektrums kann entweder ein einziger zusammenhängender Spektralbezirk von beliebiger Breite oder auch eine beliebige Anzahl von Spektralbezirken, in irgendeinem Intensitätsverhältnisse gemischt, die Lichtempfindung erzeugen.

Würde unser Auge jede derart mögliche Kombination objektiver Lichtgemische von jeder anderen unterscheiden können, so wäre im allgemeinen die Angabe von unendlich vielen Komponenten nötig, um eine einzige Lichtempfindung zu bestimmen. Da nun, wie die Erfahrung lehrt, objektiv sehr verschiedene Lichtgemische ein und denselben Eindruck bewirken können, so ist die Gesamtsumme aller möglichen Lichtempfindungen erheblich kleiner als diejenige

aller möglichen Lichtreize. Mit anderen Worten: selbst für den normalen farbentüchtigen Menschen existieren viel weniger in irgend einer Hinsicht verschiedene Farbenempfindungen als es objektiv verschiedene Lichter gibt.

Die Anzahl der für die Kennzeichnung einer Farbe notwendigen und hinreichenden Bestimmungsstücke ergibt sich ebenfalls rein empirisch:

Wählt man irgend einen Lichtreiz, welcher eine bestimmte Lichtempfindung hervorruft, und ändert ihn nun in jeder denkbaren Weise ab, so wird man im allgemeinen auch eine Änderung der sich ergebenden Lichtempfindung beobachten. Wenn man die relative Zusammensetzung des Lichtreizes unverändert läßt, seine Intensität jedoch gleichmäßig erhöht oder erniedrigt (etwa durch Benutzung von Blenden mit verschiedener Öffnung), so ergeben sich Lichtempfindungen, welche sich voneinander nur durch verschiedene Helligkeit unterscheiden und die wir (nach J. von Kries) als „Farben gleicher Reizart“ bezeichnen¹⁾. Ändert man dagegen die Zusammensetzung des Lichtreizes, indem man z. B. Farbgläser als Filter einschaltet oder auch andere Spektrallichter hinzumischt, so ist eine Änderung der Lichtempfindung in zweifacher Weise möglich: bei gleichem Farbtone kann die eine Farbe mehr oder weniger weißlich als die andere aussehen — die beiden Farben unterscheiden sich durch ihre „Sättigung“ — andererseits können sie auch im Farbtone voneinander verschieden sein.

Mehr als die eben genannten drei Unterscheidungsmerkmale — Farbton, Sättigung, Helligkeit — aufzufinden, ist erfahrungsgemäß völlig unmöglich, so daß also jede Farbe durch sie eindeutig bestimmt wird; das natürliche Farbensystem des farbentüchtigen Menschen ist also eine dreidimensionale Mannigfaltigkeit oder kurz: ist dreidimensional.

3. Die Young-Helmholtzsche Dreifarben-theorie. Im engen Anschluß an diese grundlegende Erfahrungstatsache nimmt die von Young und Helmholtz stammende Dreikomponententheorie an, daß drei verschiedene Prozesse durch Lichtreize im helladaptierten farbentüchtigen Menschaugen ausgelöst werden.

Nach dieser Theorie erwecken von diesen drei Grunderregungen allerdings nicht unmittelbar die eine in uns die Empfindung des Farbtones, die zweite und dritte diejenige der Sättigung bzw. der Helligkeit. Vielmehr gelten als Elementarprozesse, welche sich in den sog. Zäpfchen der Netzhaut unseres Auges abspielen,

eine Rot-, eine Grün- und eine Blauerregung, aus deren Zusammenwirken sich jedoch in einfacher Weise die Empfindungen Farbton, Sättigung und Helligkeit ergeben.

Die Ableitung dieses Komponententripels beruht ihrerseits auf empirisch gefundenen Tatsachen, nämlich auf dem Gesetze der Farbmischung, wie es bereits von Newton — als die sog. Schwerpunktskonstruktion der Farbmischung — aufgestellt, von Graßmann theoretisch untersucht und in vier Grundsätze zusammengefaßt und schließlich von Helmholtz und Maxwell experimentell nachgeprüft wurde. Danach läßt sich jede Farbe aus drei Grundfarben ermischen, welche an und für sich beliebig gewählt werden können bis auf die eine Bedingung, daß keine von ihnen durch Mischung der beiden anderen herstellbar sein darf. In praxi ist es vorteilhaft, die Eichfarben möglichst gesättigt zu wählen; denn stärker als sie selbst gesättigte Farben können in der üblichen Weise nicht aus ihnen gemischt werden¹⁾. Wie es vielfach gebräuchlich ist, sind auch in der vorliegenden Arbeit die drei sog. Fehlfarben der Dichromaten als Grundfarben gewählt worden; da sie gesättigter als alle anderen normalerweise wahrnehmbaren Farben sind, so lassen sich alle reellen Farben in der gewöhnlichen Weise aus ihnen mischen.

Die entstandene Mischfarbe kann man sich jedoch — unabhängig davon, aus welchen und wie vielen Einzelfarben man sie tatsächlich hergestellt hat — in zwei Bestandteile zerlegt denken, nämlich in „reine Farbe“ und in Weiß. Die reine Farbe, welche den Farbton bestimmt, entspricht einer einzigen oder der Mischung zweier Grundfarben in einem beliebigen Verhältnisse, „Weiß“ kann dagegen nur durch gleichzeitige Erregung aller drei Grundfarben in einem ganz bestimmten Verhältnisse erzeugt werden. Setzt man — nach dem Vorbilde A. Königs — die Einheiten der Rot-, Grün- und Blau-Erregung willkürlich so fest, daß gleiche Mengen der drei Grunderregungen „Weiß“ ergeben, so mischt sich in einer Farbe, welche alle drei Grundfarben enthält, die am wenigsten vorhandene Grundfarbe mit gleichen Mengen der beiden anderen zu Weiß, während der Rest die reine Farbe ergibt. Besteht also beispielsweise eine Farbe aus

$$a \text{ Rot} + b \text{ Grün} + c \text{ Blau},$$

wobei

$$a > b > c$$

1) Hierbei ist nur zu beachten, daß der Lichtreiz niemals einen Bereich normaler Intensität über- oder unterschreiten darf, um Blendungserscheinungen und Dämmerungssehen auszuschließen.

1) Über die „uneigentliche“ Farbmischung, welche bei der Wahl zu wenig gesättigter Grundfarben nötig werden kann, siehe näheres bei E. Schrödinger, „Die Gesichtsempfindungen“ in: Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys., 11. Aufl., 1926, p. 465 ff.

sei, so ergeben:

$$a \text{ Rot} + b \text{ Grün} + c \text{ Blau} = (a-c) \text{ Rot} + (b-c) \text{ Grün} + c (\text{Rot} + \text{Grün} + \text{Blau})$$

$$a \text{ Rot} + b \text{ Grün} + c \text{ Blau} = (a-c) \text{ Rot} + (b-c) \text{ Grün} + 3c \text{ Weiß},$$

wobei $(a-c)$ Rot + $(b-c)$ Grün den Gehalt an reiner Farbe bilden, während $3c$ den Weißgehalt darstellt.

Das gewählte Beispiel behält seine Gültigkeit, wenn man die Grundfarben zyklisch vertauscht; ihre Angabe soll daher zukünftig im allgemeinen wegfallen und lediglich „a“ die Menge der am stärksten vertretenen, „b“ diejenige der in mittlerer Stärke vorhandenen und „c“ diejenige der in kleinster Menge enthaltenen Grundfarbe bedeuten.

Nach der Zerlegung in reine Farbe und Weiß kann man aus ihnen ein Maß für die Sättigung und den Farbton einer Farbe gewinnen. Als Sättigung (S) definiert Helmholtz — nach dem Vorgange Graßmanns — das Verhältnis von reiner Farbe zur Summe von (reiner Farbe + Weißgehalt), also zur Gesamterregung; in Formel:

$$s = \frac{(a-c) + (b-c)}{a+b+c}.$$

Der Farbton ergibt sich als Mischung der beiden am stärksten vertretenen Grundfarben im Verhältnisse der die reine Farbe bildenden Mengen $(a-c): (b-c)$.

Während Farbton und Sättigung nur vom Verhältnisse der Grunderregungen abhängen, ist für die Helligkeit ihr absoluter Wert maßgebend, derart, daß von zwei Farben mit den Grunderregungen $a_1 + b_1 + c_1$ und $a_2 + b_2 + c_2$, bei denen $a_1 = na_2$, $b_1 = nb_2$ und $c_1 = nc_2$ ist, welche also von gleicher Reizart sind, die objektive Intensität der ersten n -mal so groß als diejenige der zweiten Farbe ist. Demgemäß nimmt Helmholtz die Gesamtmenge oder die Farbsumme $(a + b + c)$ einer Farbe als die dritte Komponente an, deren Angabe zur Unterscheidung verschieden heller Farben gleicher Reizart gilt¹⁾.

4. Das Helmholtzsche Farbdreieck. Noch sinnfälliger tritt der abgeleitete Zusammenhang zwischen den drei Komponenten der Empfindung und den drei Grunderregungen hervor,

1) Die Farbsumme kann aber nicht zum Helligkeitsvergleiche von Farben von verschiedener Reizart verwendet werden. Erst durch heterochromatische Photometrie lassen sich die experimentellen Unterlagen für eine Helligkeitsangabe gewinnen, welche unabhängig von der Reizart gilt. Da dieser absolute Helligkeitswert kein notwendiger Bestandteil der Dreikomponententheorie ist, erfolgt seine Einführung und Begründung erst weiter unten.

wenn man ihre Darstellung im sog. Helmholtz-schen Farbdreieck betrachtet.

Da die Mannigfaltigkeit des normalen Farbensystems eine dreifache ist, so kann man grundsätzlich die Gesamtheit aller Farben in gesetzmäßiger Folge in einem irgendwie begrenzten Raume, einem „Farbenkörper“, anordnen. Verzichtet man auf die geometrische Darstellung einer Komponente, der Helligkeit, so lassen sich alle Farben verschiedener Reizart schon in einer Ebene unterbringen, die man beliebig begrenzen kann. Als besonders zweckmäßige Form einer solchen Farbentafel hat Helmholtz ein gleichseitiges Dreieck gewählt, in dessen Ecken die drei Grunderregungen ihren Platz haben. Wiederum gelten per definitionem diejenigen Farbmengen der drei Grunderregungen als gleich groß, welche gemischt Weiß ergeben. Die geometrisch nicht zum Ausdruck kommende dritte Dimension läßt sich in anschaulicher Weise dadurch ersetzen, daß man jeder Farbe eine „Gewichtszahl“ zuschreibt, welche ihrer Helligkeit proportional ist. Die Summe der Gewichtszahlen der zur Mischung benutzten Farben bildet dann die Gewichtszahl der gesuchten Mischfarbe; ihr Ort — und das ist der besondere Vorzug der Dreiecksform etwa vor der des Kreises — ist in bekannter einfacher Weise als Schwerpunkt von zwei oder mehr vorgegebenen Farben zu konstruieren. So ergibt sich sofort die Lage des Weißpunktes: da man Weiß durch Mischung gleicher Mengen der Grundfarben erhält, muß es von allen drei Ecken des Dreiecks gleich weit entfernt liegen, also in

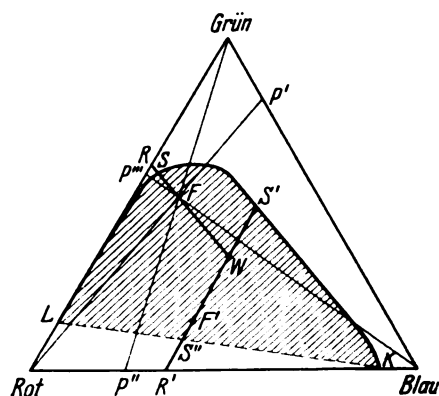


Fig. 1.

seinen Schwerpunkt fallen. Auf den Dreiecksseiten liegen alle nur aus einer oder aus zwei Grunderregungen bestehenden, d. h. alle voll gesättigten oder reinen Farben. In Fig. 1 gibt der gekrümmte Teil der Linie, welche die schraffierte Fläche begrenzt, die Lage der Spektralfarben im Farbdreieck an, wie sie durch die Eichung des Spektrums von Arthur König ge-

wonnen wurde; die gestrichelte gerade Grundlinie LK enthält alle durch Mischung der roten und der violetten Endfarbe herstellbaren Farben. Zusammen mit den Spektralfarben stellen sie die gesättigten aller wahrnehmbaren Farben dar. Da nach innen, dem Weißpunkt zu, die weniger gesättigten Farben liegen, umfaßt also die schraffierte Fläche, die „reelle Farbfläche“, die Gesamtheit aller normalerweise wahrnehmbaren Farben.

Ist F als Ort einer Farbe gegeben, so erhält man das Verhältnis ihrer Grunderregungen, indem man von den Ecken des Dreiecks durch F die Geraden bis zum Schnitt mit den Dreiecksseiten in P' , P'' und P''' zieht; es verhalten sich dann:

$$FP' : FP'' : FP''' = \text{Rot} : \text{Grün} : \text{Blau}.$$

Will man dagegen Sättigung und Farbton unmittelbar erhalten, so verlängert man WF über F hinaus bis zum Schnittpunkt R mit der Dreiecksseite. Da man F als Mischung der reinen Farbe R mit Weiß auffassen kann, ergibt sich folgende Proportion:

$$\frac{WF}{FR} = \frac{\text{reine Farbe}}{\text{Weiß}},$$

$$\frac{WF}{WF + RF} = \frac{\text{reine Farbe}}{\text{reine Farbe} + \text{Weiß}}, \text{ d. h.}$$

$$\frac{WF}{WR} = \frac{\text{reine Farbe}}{\text{Gesamterregung}} = \text{Sättigung}.$$

Der Schnittpunkt S der Geraden WR mit der Spektralkurve ergibt die zugehörige Wellenlänge als eindeutige Bestimmung des Farbtönen. Falls dieser sich aber nicht im ungemischten Spektrum vorfindet — wie die eingezeichnete Purpurfarbe F' — gibt man die Wellenlänge S' als den zugehörigen komplementären Farbton an.

5. Bewährung der Dreifarbentheorie. Die Zurückführung des Komponententripels Farbton-Sättigung-Helligkeit, gleichsam der naturgegebenen psychischen Bestimmungsstücke in unserem Farbenurteile, auf drei Rot-Grün-Blau-Prozesse als die physiologisch gegebenen Komponenten, ist der geniale, in ungekünstelter Weise und völlig streng durchgeführte Grundgedanke der Young-Helmholtzschen Dreifarbentheorie.

Allerdings ist es bisher nicht gelungen, irgend ein organisches Korrelat der Grunderregungen aufzufinden, etwa eine entsprechende Verschiedenheit in der Struktur oder der chemischen Zusammensetzung der Zäpfchen oder eine derart deutbare Unterteilung der Sehnerven, und insofern ist die Annahme hypothetisch. Aber es erscheint zumindestens als fraglich, ob ein solcher Nachweis selbst mit den feinsten, dem Anatomen

und dem Physiker zur Verfügung stehenden Mitteln überhaupt erbracht werden kann, auch wenn organische Verschiedenheiten der vermuteten Art tatsächlich bestehen.

Dafür erlaubt diese Annahme eine sehr einfache Erklärung der verschiedenen Formen von Farbenblindheit als Ausfallserscheinungen¹⁾ bzw. Entartungserscheinungen einzelner oder aller Grundprozesse. In ähnlicher Weise deutet die Theorie als vorübergehende Ermüdung der einzelnen Grundprozesse, denen auch der Farben-tüchtige ausgesetzt ist, die unter dem Sammelnamen „Sukzessivkontraste“ zusammengefaßten Erscheinungen. Zudem hat sich die Dreikomponententheorie als durchaus tragfähiger Boden für wichtige experimentelle und theoretische Arbeiten erwiesen, deren Ergebnisse sich bisher mühelos und ohne Störung ihres geschlossenen Aufbaues in sie einfügten oder sie erweiterten. Aus der physiologischen Optik erscheinen besonders bemerkenswert die Arbeiten von Arthur König und J. v. Kries. Eine große Reihe wesentlicher experimenteller Probleme ist von F. Exner, K. W. F. Kohlrausch, Cl. Schaefer und deren Schülern durchgeführt oder in Angriff genommen worden. Des weiteren sei auf die wertvollen theoretischen Untersuchungen E. Schrödingers verwiesen.

Zusammenfassend läßt sich sagen:

Die Young-Helmholtzsche Farbentheorie erklärt in einfacher und einheitlicher Weise, im engen Anschluß an die Erfahrung und nur mit einem Minimum an Hypothesen belastet, viele und wichtige Erscheinungen des Sehens. Darüber hinaus hat sie sich als entschieden entwicklungsfähig gezeigt, so daß sie mit Vorteil als Grundlage einer exakten Farblehre solange dienen kann, als nicht wichtige Tatsachen gefunden werden, welche ihr widersprechen.

II. Kritik der Helmholtzschen Definition der Sättigung.

6. Die Seitzschen Farbmischversuche. Ergebnisse, welche im Widerspruch zur Young-Helmholtzschen Farbentheorie stünden, glaubt W. Seitz in einer Arbeit „Über die Helmholtz-Exnersche Definition der Sättigung einer Farbe und das Ostwaldsche Farbsystem“ gefunden zu haben²⁾. In dem ersten Teil dieser Arbeit, der sich mit dem Sättigungsbegriffe befaßt, kommt der Verfasser zu dem Urteile, es müsse „vorerst unentschieden bleiben, ob die Grunderregungskurven zu ungenau bestimmt sind, oder ob die Helmholtz-Exnersche

1) Näheres bei E. Schrödinger, Die Gesichtsempfindungen, I. c. in den §§ 32, 33, 38.

2) Zeitschr. f. Sinnesphysiol. 54, 146—158, 1923 und Physik. Zeitschr. 23, 297—301, 1922.

Definition der Sättigung nicht dem tatsächlichen Empfinden entspricht, oder ob die ganze Dreikomponententheorie zu verwerfen ist“. Diese weitgehenden Folgerungen erfordern eine Nachprüfung der Seitzschen Angaben, zumal diese nicht nur von Anhängern Ostwalds, wie Schollmayer¹⁾, als zweifelsfreies Tatsachenmaterial gegen die Helmholtzsche Farbtheorie ins Feld geführt werden, sondern auch in an und für sich exakte, verständlicher Weise aber wenig kritische, zusammenfassende Darstellungen wie S. Rösch: „Darstellung der Farbenlehre für die Zwecke des Mineralogen“²⁾, übergegangen sind.

Der leitende Gedanke der Seitzschen Untersuchung besteht darin, durch Mischen spektraler Lichter „Farben herzustellen, die nach Helmholtz gleiche Sättigung und gleichen Weißgehalt“ haben. Um die Farbe der optischen Mischung festhalten und sie mit Farben anderen Farbtönen, aber gleicher Sättigung, später vergleichen zu können, wurde ein weißer Schirm mit dem farbigen Lichte beleuchtet; unmittelbar darunter wurden, mit weißem Lichte beleuchtet, verschiedene Ostwaldsche Farbenblättchen gehalten, die so ausgewählt wurden, bis sie „in Farbe und Helligkeit“ dem Lichtgemische möglichst ähnlich waren.

Als weißes Licht wurde Sonnenlicht benutzt, das durch einen Heliostaten aufgefangen und mittels einer Linse auf einen Spalt konzentriert wurde. Durch eine zweite Linse, hinter welcher sich ein Beugungsgitter befand, wurde der Spalt in etwa 1 m Entfernung abgebildet. An der Stelle, an welcher ein Interferenzspektrum erster Ordnung von etwa 13 cm Länge entworfen wurde, befand sich ein Rahmen, in den Blenden geschoben werden konnten. Der Rahmen selbst besaß eine nach Wellenlängen geeichte Millimeterteilung, entsprechend welcher die Blenden aus schwarzem Karton so ausgeschnitten wurden, daß sie nur die gewünschten Spektralbezirke durchließen. Die Breite und Lage der Spalte, welche in die Blenden geschnitten wurden, stellte Seitz durch entsprechendes Ausplanimetrieren der Königschen Grunderregungskurven fest. Und zwar ist allgemein, wenn man jede Farbe aus zwei Spektralbezirken zusammensetzt und beispielsweise der Rotgehalt r gleich dem Grüngehalt g sein soll,

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_r d\lambda + \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} J_r d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_g d\lambda + \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} J_g d\lambda$$

worin J_r und J_g die rote bzw. grüne Grunderregung als Funktion der Wellenlänge λ be-

deuten. Es wurden zwei Versuchsreihen aufgenommen, welche Lichtgemische in einer Sättigung von etwa 45 Proz. bzw. 16 Proz. enthalten sollten.

Das Ergebnis teilt Seitz in Form zweier Tabellen mit, in denen neben der Angabe des Gehaltes an Rot, Grün und Blau, welcher der Mischung zukommt, das „äquivalente“ Farbblättchen in der Ostwaldschen Bezeichnungsweise verzeichnet steht, welches er als gleichaussehend mit dem vom Mischlicht beleuchteten Schirme ausgewählt hatte. (War ein „äquivalentes“ Pigment in Strenge nicht im Farbatlas vorhanden, so suchte der Verfasser zwei oder vier möglichst ähnlich aussehende Farbflächen derart aus, daß man die gesuchte Farbe im Hinblick auf Farbton, Sättigung und Helligkeit zwischen die gewählten Pigmente interpolieren konnte.) Nach seiner Ansicht genügt „ein Blick auf die Blättchen . . . , die nach der Helmholtz-Exnerschen Theorie gleiche Sättigung und gleiche Weißlichkeit haben sollen, um zu erkennen, daß dies absolut nicht der Fall ist“. Anschließend kommt der Verfasser zu dem eingangs dieses Kapitels erwähnten Urteile, das zwischen einer Ablehnung der Königschen Grunderregungskurven, der Graßmann-Helmholtzschen Definition der Sättigung oder gar der Dreikomponententheorie überhaupt schwankt.

Angesichts so weitgehender Folgerungen erscheint eine Prüfung der Seitzschen Angaben geboten, zumal seine Versuchsanordnung vielfach zu Fehlern Gelegenheit gibt, er selbst aber keine Schätzung des wahrscheinlichen Fehlers angibt.

7. Die Fehlerquellen der Seitzschen Mischversuche. Die zur Mischung verwendeten Spektralbereiche gibt Seitz bis auf $0,5 \mu\mu$ genau an. Unter Berücksichtigung der von ihm mit 13 cm angegebenen Länge des benutzten Spektrums ist das aber eine Genauigkeit von $0,2 \text{ mm} - 0,3 \text{ mm}$, die sich mit Hilfe von Metallblenden und Einstellung mittels Mikrometerschraube leicht erzielen läßt. Ob dasselbe zu erreichen ist, wenn man aus Karton geschnittene Blenden benutzt, welche in einen mit Millimeterteilung versehenen Rahmen geschoben werden, erscheint auch bei Voraussetzung größter persönlicher Sorgfalt und experimenteller Geschicklichkeit immerhin zweifelhaft.

Eine weitere Fehlerquelle erwähnt Seitz selbst. Die Mischung des bunten Lichtes geschah durch Reflexion an einem Hohlspiegel, welcher „den ausgeblendeten Rest des Spektrums in 182 cm Abstand auf einem Papierschirme zu einem gleichmäßig gefärbten Viereck von etwa 3 qcm Größe vereinigte. Ließ man das volle Spektrum ohne Verwendung der Blenden auf den Spiegel fallen, so zeigte das durch die Wiedervermischung entstandene Weiß vermutlich

1) K. Schollmayer, Physik. Zeitschr. 28, 504, 1927.

2) Zeitschr. f. Fortschritte d. Mineralogie, Kristallographie u. Petrographie, 14, 73—234, 1929.

infolge selektiver Absorption am Spiegel einen bemerkbaren Stich ins Grünblaue¹⁾.

Möglicherweise ist diese merkbare grünblaue Verfärbung teilweise oder ganz auf eine Bevorzugung entsprechender Spektralbezirke im Gitterspektrum zurückzuführen. Da der Verfasser über eine Untersuchung der Energieverteilung in dem von ihm benutzten Gitterspektrum nichts sagt, so läßt sich dies nicht nachträglich entscheiden.

Eins ist aber völlig sicher, daß nämlich eine durch die Apparatur bewirkte „bemerkbare“ Färbung des weißen Lichtes — es ist hierbei an und für sich gleichgültig, ob Gitter oder Spiegel schuld daran sind — denselben Enderfolg hat, wie wenn man das Sonnenlicht durch Licht anderer spektraler Verteilung ersetzt. Dann ist es aber andererseits klar, daß man den Farbmischungen, welche Seitz vornimmt, andere Werte zuschreiben muß, als es der Verfasser tut, indem er ihnen die für Sonnenlicht berechneten Königschen Grunderregungskurven ohne entsprechende Korrektur zugrunde legt. Eine solche Korrektur könnte natürlich nur gewonnen werden, indem man die Energieverteilung des Sonnenlichtes im benutzten Spektrum erster Ordnung untersucht, nachdem es durch den in Frage stehenden Spiegel reflektiert wurde; wenigstens kann man sich die Reflexion am Spiegel nur ersparen, wenn man zuvor festgestellt hat, daß er keine merkbare Selektivität besitzt. Anders ausgedrückt würde derselbe Sachverhalt lauten: Die wegen der Selektivität des Gitters oder des Spiegels notwendige Korrektur der Grundempfindungskurven ist eine Funktion der Wellenlänge, die man nur durch spektrale Analyse des auf den Auffangschirm gelangenden weißen Lichtes und Vergleich mit unverändertem Sonnenlicht bestimmen kann. Statt dessen bemerkt Seitz, er habe, um den „bemerkbaren Stich ins Grünblaue zu kompensieren, dem Papierschirm eine leicht gelbliche Färbung gegeben“. Das ist jedoch deswegen nicht zulässig, weil derselbe gelbe Ton durch objektiv verschiedene Remission des Lichtes dargestellt werden kann, während nur eine einzige ganz bestimmte Remissionskurve die durch die Selektivität von Gitter oder Spiegel veränderte spektrale Zusammensetzung des Sonnenlichtes objektiv richtig ausgleichen könnte, so daß in dem vom Schirm reflektierten Lichte wieder die ursprüngliche spektrale Energieverteilung herrscht. Selbstverständlich sieht der tatsächlich gelbliche Schirm dann in dem bläulichen Lichte „weiß“ aus, d. h. er ist nicht mehr von einem

weißen Schirme zu unterscheiden, welcher von unverändertem Sonnenlichte bestrahlt wird. Derselbe Eindruck aber wird durch jeden Schirm erzielt, der trotz abweichender Remissionskurve dieselbe Farbe wie der eben erwähnte hat, während natürlich in dem von ihm zurückgeworfenen Lichte eine völlig andere spektrale Energieverteilung herrscht wie in dem unveränderten Sonnenlichte.

Ohne auf derartige Erwägungen einzugehen, macht Seitz lediglich die folgende Bemerkung: „Im übrigen weichen die Resultate, die mit einem rein weißen Schirm erzielt wurden, von dem so (d. h. mit gelblichem Schirm) gefundenen prinzipiell nicht ab“. Hieraus könnte man schließen, daß die unerwünschte Veränderung, welche das Licht erleidet und die durch seine Verfärbung offenbar wird, zu gering ist, um die Ergebnisse irgendwie merklich zu beeinflussen. Dem steht die Erfahrung gegenüber, daß man schon verhältnismäßig große Mengen von Farbe dem Weiß zusetzen muß, bevor es überhaupt einen merkbaren bunten Stich bekommt¹⁾. Man kann also wohl kaum auf eine belanglose Beeinflussung der Energieverteilung im Sonnenlichte schließen. Wenn trotzdem die unter abweichenden Bedingungen erhaltenen Resultate „prinzipiell nicht voneinander abweichen“, so bleibt als letzte Möglichkeit nur eine Erklärung: die Methode, welche Seitz anwendet, ist zu unempfindlich. Woran das im Einzelnen liegt, ist seinen Angaben über die Versuchsanordnung nicht zu entnehmen. Es ist jedoch bekannt, daß das Auge für Unterschiede in der Sättigung viel weniger empfindlich ist als für Unterschiede im Farbton²⁾. In der Seitzschen Arbeit würden aber gerade Irrtümer hinsichtlich der Sättigung ins Gewicht fallen und als subjektive Fehlerquellen zu den vorerwähnten objektiven hinzukommen.

8. Experimentelle Prüfung der Seitzschen Ergebnisse. Eine Aufzählung von Fehlerquellen allein läßt noch keinen zwingenden Schluß auf die Größe der tatsächlich sich ergebenden Fehler zu; möglicherweise hält der Gesamtfehler sich innerhalb einer erträglichen Fehlergrenze. Darum war eine experimentelle Nachprüfung der Seitzschen Arbeit geboten.

1) „Mischt man die Vollfarbe mit Weiß, so sind kleine Mengen Weiß in der Vollfarbe deutlich sichtbar, während reinem Weiß große Mengen Vollfarbe zugemischt werden können, ehe sie merklich werden.“ W. Ostwald, Physikal. Farbenlehre, 200, 1919.

2) Dies geht aus einer bei Exner gemachten Arbeit hervor (M. Gottlieb, Wiener Berichte, IIa, 126, 1299, 1917), und Exner selbst hat auf dieser Erfahrungstatsache geradezu eine Methode zum Helligkeitsvergleiche verschiedener Farben begründet. (F. Exner, Wiener Berichte IIa, 127, 1918).

1) Von uns gesperrt.

Tabelle I.

	Rot	Blau	Grün	Sättigung
Seitz	20,35 Proz.	17,24 Proz.	8,66 Proz.	20,27 : 46,25 = 43,8 Proz. Mischlicht
Kohlrausch	25,8 „	18,6 „	14,9 „	14,6 : 59,3 = 24,6 „
Schaefer u. Pese	30,4 „	22,9 „	16,8 „	19,6 : 70,1 = 27,9 „ } 33 pa

Tabelle II.

	Rot	Blau	Grün	Sättigung
Seitz	35 Proz.	29,7 Proz.	14,9 Proz.	43,8 Proz. Mischlicht
Kohlrausch	25,8 „	18,6 „	14,9 „	24,6 „
Schaefer u. Pese	26,9 „	20,2 „	14,9 „	27,9 „ } 33 pa

Den Gesamtfehler erhält man unmittelbar, indem man die von Seitz angegebenen äquivalenten Farbblättchen in bekannter und schon mehrfach beschriebener Weise analysiert, aus ihrem derart gefundenen Gehalt an Rot, Grün und Blau die ihnen zukommende Sättigung berechnet und die so erhaltenen Werte mit den Angaben vergleicht, welche Seitz über die Zusammensetzung der entsprechenden spektralen Mischfarbe macht.

Als Beispiel sei Farbblättchen 33 pa genannt, da dieses zufällig auch noch von K. W. F. Kohlrausch ausgemessen wurde¹⁾. Die von ihm gefundenen Werte für die Grunderregungen des Pigments 33 pa sind in Tab. I eingetragen, ebenso wie die von uns gemessenen Werte für dasselbe Farbblättchen. Außerdem enthält die Tabelle die von Seitz angegebenen Werte, aus welchen er diejenige Mischfarbe erzeugt, für die er das Pigment 33 pa als äquivalent hinsichtlich des Farbtones bezeichnet.

Beim Vergleich der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß man eine Übereinstimmung der absoluten Werte nicht erwarten darf, da Kohlrausch weißes Karton, wir selbst aber Barytweiß als Vergleichsweiß benutzten. Ein bloßer Unterschied der Albedos bei den verschiedenen Weißpigmenten, der sich lediglich in einer entsprechenden Änderung der Helligkeitswerte äußert, spielt in diesem Falle gar keine Rolle, da es nur auf die relativen Werte der Grunderregungen ankommt, durch deren Verhältnis Farbton und Sättigung bestimmt werden. Dies ist in Tab. II derart geschehen, daß die Werte von Kohlrausch unverändert bleiben, die Werte von Seitz und Pese aber auf den Kohlrauschschen Grünwert bezogen sind. Aus der Zusammenstellung in Tab. I läßt sich auch der Farbton berechnen; $(a-c) + (b-c)$ ergeben den Gehalt an reiner Farbe, das Ver-

hältnis $(a-c) : (b-c)$ den Farbton, wobei wiederum $a > b > c$ den drei Grunderregungen entsprechen und in vorliegendem Falle a die Quantität der roten, b die der blauen und c diejenige der grünen Grunderregungen bezeichnen.

Der Gehalt an reiner Farbe beträgt für das Mischlicht (Seitz):

20,35 Proz. — 8,66 Proz. = 11,7 Proz. Rot und
17,24 Proz. — 8,66 Proz. = 8,6 Proz. Blau;

für das Blättchen 33 pa nach Kohlrausch:

25,8 Proz. — 14,9 Proz. = 10,9 Proz. Rot und
18,6 Proz. — 14,9 Proz. = 3,7 Proz. Blau

und nach uns:

30,4 Proz. — 16,8 Proz. = 13,6 Proz. Rot und
22,9 Proz. — 16,8 Proz. = 6,1 Proz. Blau.

so daß der Farbton aus Rot und Blau besteht, und zwar kommen auf einen Teil Blau:

nach Seitz:

11,7 Proz. : 8,6 Proz. = 1,36 Teile Rot,

nach Kohlrausch:

10,9 Proz. : 3,7 Proz. = 2,94 „ „

und nach uns:

13,6 Proz. : 6,1 Proz. = 2,23 „ „ .

Bei der Beurteilung der verschiedenen Angaben ist zu berücksichtigen, daß spektralphotometrische Messungen im blauen und violetten Gebiete wegen der geringen Helligkeit besonders schwierig und demgemäß mit einem größeren Fehler als die Messungen im langwelligen Teile des Spektrums behaftet sind, und daß ferner den Angaben verschiedene Exemplare des Farb atlases zugrunde liegen. Die Messungen von Kohlrausch und von uns stimmen trotzdem im Farbton einigermaßen, in der Sättigung gut zusammen, während das Seitzsche Mischlicht viel blauer als das ihm im Farbton „äquivalente“ Farbblättchen 33 pa ist. Die erheblichen Abweichungen, welche die Seitzschen Angaben hinsichtlich der Sättigung zeigen, liegen in der

¹⁾ K. W. F. Kohlrausch, Physik. Zeitschr. 21, 396, 1920.

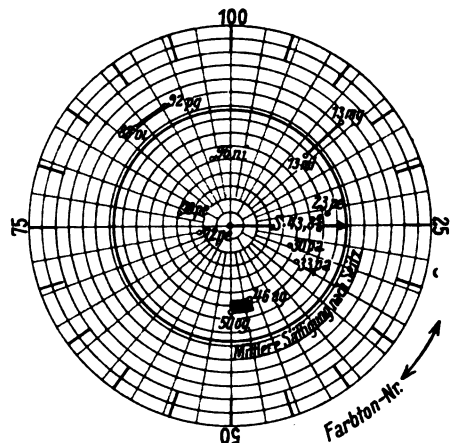


Fig. 2.

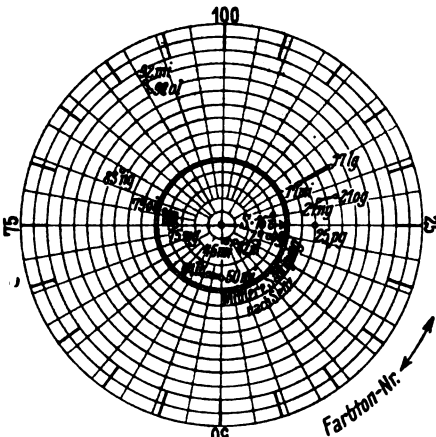


Fig. 3.

von ihm bezeichneten Richtung, da er das Farbblättchen 33 *pa* als „noch zu weißlich“ bezeichnet, ein gesättigteres desselben Farbtones jedoch im Ostwaldschen Atlas nicht vorhanden ist.

Entsprechend den beiden Versuchsreihen von Seitz, von denen die erste Farbmischung in einer Sättigung von etwa 44 Proz., während die zweite noch weißlichere zu etwa 16 Proz. gesättigte Farben enthalten soll, sind seine Angaben und die Ergebnisse der Analyse in den Tab. III und IV gegenübergestellt. Um gerade die Abweichungen in der Sättigung, welche hier besonders interessieren, anschaulich zu machen, wurden Polarkoordinaten zur graphischen Darstellung der Ergebnisse aus Tab. III und IV gewählt. In den Figg. 2 und 3 wird die Richtung der Vektoren durch den Farbton (in der Einteilung und Bezeichnungsweise des hundertteiligen Farbkreises), die Sättigung durch die Länge der Vektoren bezeichnet. Den Mittelwerten der ersten und zweiten Seitzschen Versuchsreihe

entsprechen die Kreise, den gefundenen Sättigungswerten der äquivalenten Farbblättchen die eingezeichneten mit ihren Ostwaldschen Kennziffern versehenen Punkte. Dort, wo der tatsächliche Wert zwischen zwei Farbblättchen noch zu interpolieren ist, sind die gefundenen Grenzwerte durch eine Gerade verbunden, wenn die angegebenen Farbblättchen von verschiedener Sättigung aber gleichem Farbton sind. Unterscheiden sich jedoch die Grenzwerte sowohl durch ihre Sättigung wie auch durch ihren Farbton, so bilden sie Eckpunkte eines schraffiert gezeichneten Ringsektors, auf dessen Fläche der zu interpolierende Punkt liegt. Bei der Beurteilung der in Tab. III enthaltenen Gegenüberstellung sind das dritte und vierte Mischlicht zu Gunsten von Seitz nicht herangezogen worden, da die ihnen äquivalenten Pigmente nach Seitz' eigener Angabe „noch zu weißlich sind“, stärker gesättigte Farbblättchen desselben Farbtones im Ostwaldschen Atlas jedoch fehlen. Unter den

Tabelle III.

Lfd. Nr.	Mischlichter nach Seitz				Äquivalente Pigmente	Analyse der äquivalenten Pigmente			
	Rot	Blau	Grün	Sättigung		Rot	Blau	Grün	Sättigung
1	19,76	8,59	17,76	44,1	{ 13 <i>mg</i> 13 <i>mi</i>	14,92	4,86	13,76	56,6
2	22,08	8,80	15,21	42,7		10,32	5,10	9,56	38,75
3	24,60	12,81	8,53	44,3	{ 23 <i>pe</i> 30 <i>pa</i> ¹⁾ 33 <i>pa</i> ¹⁾	24,88	11,64	18,44	36,5
4	20,35	17,24	8,66	43,8		32,64	21,12	18,44	23,4
5	10,24	27,10	8,45	44,7	{ 46 <i>ng</i> 50 <i>og</i>	30,40	22,92	16,84	28,0
6	8,74	22,0	15,18	43,0		12,72	23,50	11,42	28,1
7	8,75	17,62	19,38	42,6	{ 72 <i>pe</i> 79 <i>pe</i>	7,90	17,62	7,42	32,4
8	16,64	8,64	21,14	44,2		9,02	10,32	11,26	11,6
9	17,43	8,49	20,40	45,1	{ 88 <i>oi</i> 92 <i>pg</i> 96 <i>ni</i>	12,68	17,08	17,44	19,4
						7,68	3,42	9,20	50,5
						13,52	5,50	14,64	51,0
						12,78	8,68	13,72	26,0

Als Mittelwert für die Sättigung der Mischlichter ergibt sich 43,8 Proz.

1) Angabe von Seitz: „Das Pigment ist noch zu weißlich.“

Tabelle IV.

Lfd. Nr.	Mischlichter nach Seitz				Äquivalente Pigmente	Analyse der äquivalenten Pigmente			
	Rot	Blau	Grün	Sättigung		Rot	Blau	Grün	Sättigung
1	15,61	11,49	13,85	15,8	{ 17 <i>lg</i> 17 <i>mi</i>	13,71 9,10	7,71 6,11	11,95 8,27	30,7 21,9
2	17,23	11,45	12,98	16,15	{ 21 <i>ng</i> 21 <i>og</i>	10,15 11,64	6,20 6,44	8,37 9,17	24,8 29,1
3	17,55	11,45	12,02	16,25	25 <i>pg</i> ¹⁾	12,14	7,47	9,53	23,1
4	15,91	13,48	11,53	15,5	29 <i>og</i>	12,33	9,24	9,92	12,0
5	12,51	17,13	11,42	16,55	42 <i>ni</i>	7,58	6,74	7,01	5,2
6	11,52	17,83	11,69	15,8	46 <i>mi</i>	7,82	7,82	7,33	4,3
7	11,52	16,57	12,98	15,85	{ 50 <i>mi</i> 54 <i>lh</i>	7,27 8,66	10,31 12,17	7,52 8,69	13,1 12,6
8	11,44	13,94	15,59	16,2	{ 75 <i>mg</i> 79 <i>oi</i>	12,18 8,04	14,54 7,31	14,53 10,32	11,4 14,6
9	12,09	11,50	17,44	15,9	83 <i>ng</i>	14,27	9,94	17,41	28,3
10	15,27	11,48	14,17	15,85	{ 92 <i>mi</i> 92 <i>ol</i>	12,19 8,78	6,34 4,78	13,37 9,59	40,4 38,1

Als Mittelwert für die Sättigung der Mischlichter ergibt sich 16,0 Proz.

verbleibenden sieben Mischlichtern dieser Versuchsreihe besteht nur für das erste eine gute, für zwei weitere — das zweite und achte der Tabelle — nur angenäherte Übereinstimmung zwischen den Werten, welche Seitz als ihre Zusammensetzung angibt, und denen, welche sich durch Analyse der von ihm als äquivalent bezeichneten Aufstriche ergeben. Die Sättigung des ersten Mischlichtes ($S = 44,1$ Proz.) liegt gut zwischen den Sättigungswerten der äquivalenten Blättchen *mg* 13 (56,6 Proz.) und *mi* 13 ($S = 38,75$ Proz.), zwischen denen sie zu interpolieren ist. In Annäherung wird der Sättigungswert des zweiten Mischlichtes ($S = 42,7$ Proz.) durch die Analyse des äquivalenten Farbblättchen 23 *pe* bestätigt, dessen Sättigung sich zu $S = 36,5$ Proz. ergibt, und ebenso die Sättigung des 8. Mischlichtes durch die Analyse der äquivalenten Pigmente 88 *oi* ($S = 50,5$ Proz.) und 92 *pg* ($S = 51$ Proz.). Dagegen ergibt die Messung der dem 5. Mischlichte ($S = 44,7$ Proz.) äquivalenten Aufstriche 46 *ng* ($S = 28,1$ Proz.) und 50 *og* ($S = 32,4$ Proz.) einen mittleren Sättigungswert von etwa 30 Proz., von welchem der Seitzsche Wert um rund 50 Proz. abweicht. Das bedeutet bereits eine wesentliche Überschreitung der zulässigen Fehlergrenze. Noch größer sind die Differenzen beim 6., 7. und 9. Mischlicht, wie aus Tab. III und der zugehörigen Fig. 2 ersichtlich ist.

Die genannten Abweichungen genügen, um die Unsicherheit der Seitzschen Methode und damit die Hinfälligkeit der von ihm aus seinen Ergebnissen gezogenen Folgerungen darzutun. Aber auch die Tab. IV, in welcher in entsprechender Weise die Zusammensetzung der Mischlichter

und die Analyse der äquivalenten Farbblättchen für die zweite Seitzsche Versuchsreihe gegenübergestellt sind, zeigt nur bei 3 von 10 Mischlichtern — nämlich den Nummern 4, 7 und 8 — eine ungefähre Übereinstimmung. Beim 5. und 6. Mischlicht ist der Seitzsche Sättigungswert zu groß, in allen übrigen Fällen zu klein angegeben. Am größten ist die Differenz beim 10. Mischlicht, wo einem Seitzschen Werte von $S = 15,85$ Proz. ein Wert von etwa 39 Proz. gegenübersteht, da für die äquivalenten Pigmente 92 *mi* und 92 *ol* die Werte $S = 40,4$ Proz. bzw. $S = 38,1$ Proz. gemessen wurden. Das die Seitzschen Mischversuche ablehnende Urteil enthält allerdings noch eine Voraussetzung, nämlich die Annahme, daß die Einfärbung des Ostwaldschen Atlases von Fall zu Fall höchstens geringfügige Schwankungen aufweist, daß also innerhalb eines kleinen Fehlerbereiches den einzelnen Kennziffern immer Farbblättchen desselben Farbtones, gleicher Sättigung und Helligkeit zugeordnet sind. Könnte man dieser Behauptung Ostwalds keinen Glauben schenken, so wäre der ganze Sinn des Farbatlases hinfällig. Begründete Zweifel in dieser Hinsicht sind bisher nicht laut geworden, doch erfordert die Lichtempfindlichkeit vieler Farbblättchen besondere Sorgfalt, um ihre Veränderung während des und durch den Gebrauch zu verhindern. Bei der Aufnahme der Remissionskurven wurde auf diesen Nachteil des Farbatlases Rücksicht genommen, indem die Farbblättchen nur während der kurzen Dauer der Einstellungen beleuchtet wurden, sonst aber gegen die Einwirkungen von künstlichem und natürlichem Licht geschützt waren.

9. Kritik der Seitzschen Beweisführung. Abgesehen von der experimentellen

1) „Noch zu weißlich“ nach Seitz.

Widerlegung der Seitzschen Angaben muß die Art seiner Beweisführung Bedenken erregen. Er schließt etwa folgendermaßen:

Angenommen, die Helmholtzsche Definition der Sättigung ist richtig, so müssen Farben gleicher Helmholtzscher Sättigung unserem Auge gleich gesättigt erscheinen. Ist dies nicht der Fall, so ist die Voraussetzung ad absurdum geführt und die Helmholtzsche Sättigungsdefinition mithin abzulehnen. Während man nun erwarten sollte, die Prüfung der eigentlichen Frage, wie sich nämlich unsere Empfindung gegenüber Pigmenten von gegebener Helmholtzscher Sättigung verhält, würde in eingehender Weise erfolgen, wird nach der mühevollen Zusammensetzung und Bestimmung der Mischfarben die ganze Untersuchung mit zwei Sätzen erledigt: „Ein Blick auf die Blättchen der 6. Reihe, die nach der Helmholtz-Exnerschen Definition gleiche Sättigung und gleichen Weißgehalt haben sollen, genügt, um zu erkennen, daß dies absolut nicht der Fall ist. Grüngelb bis Orange und ebenso Blauviolett bis Blau erscheinen zu sehr gebrochen, Rot viel zu gesättigt im Vergleich zu den anderen Farben.“

Leider aber kennen wir erst sehr wenige Gesetze, welche uns die Abhängigkeit der Empfindungen von den objektiven Reizen angeben. Oft können wir bisher nur ganz allgemeine Aussagen machen, deren Richtigkeit allerdings außer Frage steht. Hierzu gehört u. a. die Erkenntnis, daß die Empfindungen Farbton, Sättigung, Helligkeit, nicht „rein“, also voneinander getrennt, auftreten können, sondern sich vielmehr in bisher noch nicht genauer untersuchter Weise gegenseitig beeinflussen. Daß sich der Farbton bei starker Erhöhung oder Verringerung der Intensität ändert, kann hier außer acht bleiben, da wir uns von vornherein auf „normale Helligkeit“ beschränkt haben. Dagegen ist die von Ostwald und vielen anderen Beobachtern angegebene Erscheinung bemerkenswert, daß sich selbst bei einer Beleuchtung von mittlerer Helligkeit viele Farbtöne ändern, wenn man ihnen Weiß zumischt, also ihre Sättigung ändert. In diesem Falle erhält beispielsweise Blau einen deutlichen Stich ins Rote. Andererseits bereiten Verschiedenheiten in der Reizart, also in Farbton und Sättigung, außerordentliche Schwierigkeiten bei einem direkten Helligkeitsvergleiche. Es genügt in diesem Zusammenhange, auf die große Anzahl heterochromatischer Untersuchungsmethoden hinzuweisen, welche von hervorragenden Physikern und Physiologen entwickelt worden sind.

In allen Untersuchungen, welche Gesetzmäßigkeiten einer einzelnen Empfindung betreffen, ist daher die Hauptschwierigkeit die

einwandfreie Ausschaltung jeder Beeinflussung durch andere Merkmale unseres Farbenurteils. So wurde in der früher erwähnten Arbeit von Gottlieb, in welcher die Empfindlichkeit des Auges für Sättigungsunterschiede bestimmt wurde, immer eine Farbe gegen eine andere von gleichem Farbton und variabler Sättigung photometriert, während durch eine besondere experimentelle Anordnung für gleiche Helligkeit der beiden Pigmente gesorgt wurde.

Demnach erscheint es angebracht, die Empfindung, welche wir beim „ersten Blick“ auf die Farbblättchen haben, etwas kritisch zu beurteilen. Das bedeutet keine Ablehnung der Empfindung; das Auge bleibt selbstverständlich auch weiterhin „der einzige Richter in Farbenangelegenheiten“. Nur ist es falsch — wie es Schollmayer¹⁾ in seiner „Richtigstellung von Einwänden gegen Ostwalds Farbenlehre“ tut — dieses Zitat zur Bekräftigung der Seitzschen Beweisführung heranzuziehen. Seitz hat keinerlei Vorkehrungen getroffen, um eine „reine“, d. h. durch keinerlei andere Umstände — etwa Helligkeit — beeinflusste Sättigungsempfindung garantieren zu können. Vor der Aufgabe, Farben verschiedenen Farbtönen und verschiedener Helligkeit durch direkten Vergleich im Hinblick auf ihre Sättigung zu schätzen, steht unsere Empfindung genau so ratlos wie vor der Aufgabe, heterochromatische Helligkeiten ohne alle Hilfsmittel und unmittelbar vergleichend zu bestimmen: es können nur ganz grobe Unterschiede festgestellt werden und auch dann bedarf es strenger Kritik, um Urteilstäuschungen durch nicht in Frage stehende Eigenschaften der Farbe auszuschließen. Sehr gut hat Schrödinger diesen Sachverhalt formuliert: „... unseren unmittelbaren Gefühl erscheint der Eindruck eines bestimmten Farbfeldes als eine durchaus einheitliche Empfindung, aus der wir nicht imstande sind, einen einzelnen Empfindungsbestandteil abzulösen, gesondert zu beurteilen und mit dem analogen Bestandteil einer anderen Farbeempfindung zu vergleichen“²⁾. Um bei der Betrachtung des Seitzschen Urteils über die Sättigung seiner äquivalenten Farbblättchen noch nachträglich eine kritische Stellungnahme zu ermöglichen, wurde ihre Helligkeit in relativen Einheiten berechnet. Dies geschah durch Multiplikation der Grunderregungen eines jeden Pigmentes mit den entsprechenden sog. spezifischen Helligkeitskoeffizienten, deren Werte nach Messungen von F. Exner zu $q = 1$,

1) Schollmayer, Physik. Zeitschr. 28, 504, 1927.

2) E. Schrödinger, l. c.

Tabelle V.

Pigmente	Rot	Blau	Grün	Farb- summe	$\varrho \cdot \text{Rot}$	$\beta \cdot \text{Blau}$	$\gamma \cdot \text{Grün}$	Helligkeit	Sättigung nach Helmholtz
13 <i>mg</i>	14,9	4,9	13,8	33,6	14,9	0,1	10,4	25,4	56,6
13 <i>mi</i>	10,3	5,1	9,6	25	10,3	0,1	7,3	17,7	38,8
23 <i>pe</i>	24,9	11,6	18,4	54,9	24,9	0,3	13,9	39,1	36,5
30 <i>pa</i>	32,6	21,1	18,4	72,1	32,6	0,5	13,9	47,0	23,4
33 <i>pa</i>	30,4	22,9	16,8	70,1	30,4	0,6	12,7	43,7	28
46 <i>ng</i>	12,7	23,5	11,4	47,6	12,7	0,6	8,6	21,9	28,1
50 <i>og</i>	7,9	17,6	7,4	32,9	7,9	0,4	5,6	13,9	32,4
72 <i>pe</i>	9	10,3	11,3	30,6	9	0,2	8,6	17,8	11,6
79 <i>pe</i>	12,7	17,1	17,4	47,2	12,7	0,4	13,2	26,3	19,4
88 <i>oi</i>	7,7	3,4	9,2	20,3	7,7	0,1	7	14,8	50,5
92 <i>pg</i>	13,5	5,5	14,6	33,6	13,5	0,1	11	24,6	51
96 <i>ni</i>	12,8	8,7	13,7	35,2	12,8	0,2	10,4	23,4	26

Tabelle VI.

Pigmente	Rot	Blau	Grün	Farb- summe	$\varrho \cdot \text{Rot}$	$\beta \cdot \text{Blau}$	$\lambda \cdot \text{Grün}$	Helligkeit	Sättigung nach Helmholtz
17 <i>lg</i>	13,7	7,7	12	33,4	13,7	0,2	9,1	23,0	30,7
17 <i>mi</i>	9,1	6,1	8,3	23,5	9,1	0,2	6,3	15,6	21,9
21 <i>ng</i>	10,2	6,2	8,4	24,8	10,2	0,2	6,3	16,7	24,8
21 <i>og</i>	11,6	6,4	9,2	27,2	11,6	0,2	7	18,8	29,1
25 <i>pg</i>	12,1	7,5	9,5	29,1	12,1	0,2	7,2	19,5	23,1
29 <i>og</i>	12,3	9,2	9,9	31,4	12,3	0,2	7,5	20,0	12,0
42 <i>ni</i>	7,6	6,7	7,0	21,3	7,6	0,2	5,3	13,1	5,2
46 <i>mi</i>	7,8	7,8	7,3	22,9	7,8	0,2	5,5	13,5	4,3
50 <i>mi</i>	7,3	10,3	7,5	25,1	7,3	0,3	5,7	13,3	13,1
54 <i>lh</i>	8,7	12,2	8,9	29,8	8,7	0,3	6,7	15,7	12,6
75 <i>mg</i>	12,2	14,5	14,5	41,2	12,2	0,4	11,0	23,6	11,4
79 <i>oi</i>	8,0	7,3	10,3	25,6	8,0	0,2	7,8	16,0	14,6
83 <i>ng</i>	14,3	9,9	17,4	41,6	14,3	0,2	13,2	27,7	28,3
92 <i>mi</i>	12,2	6,3	13,4	31,9	12,2	0,2	10,1	22,5	40,4
92 <i>ol</i>	8,8	4,8	9,6	23,2	8,8	0,1	7,3	16,2	38,1

$\gamma = 0,756$ und $\beta = 0,024$ angenommen wurden¹⁾. Die Ergebnisse sind in die Tab. V und VI eingetragen.

Was das oben zitierte Seitzsche Urteil selbst anlangt, so wird man ihm — wenigstens soweit es sich um seine erste Versuchsreihe handelt (Tab. III und V) — im großen ganzen „rein empfindungsgemäß“ beipflichten können. Den stärksten Eindruck machen zweifellos die roten Pigmente (23 *pe*, vor allem aber 30 *pa* und 33 *pa*), am mattesten erscheinen Blauviolett und Blau 46 *ng* und 50 *og*), sowie Grüngelb (88 *oi*, 92 *pg*) und 96 *ni*), während Grün (72 *pe* und 79 *pe*) in der Mitte zwischen Rot und den anderen Farben hinsichtlich dessen steht, was Seitz offenbar als „Sättigung“ empfindet. Hiergegen wäre, abgesehen von den bereits angedeuteten grundsätzlichen Bedenken, lediglich die Stellung des mittleren Grüngelbs 92 *pg* zu bemängeln, das offenbar

dem Grün 72 *pe* und 79 *pe* näher steht als seinen auffallend blassen Nachbarblättchen 88 *oi* und 96 *ni*.

Zeichnet man Helligkeit und Sättigung als Funktionen der Farbe, wie es in Fig. 4 für die Werte der Tab. V geschehen ist, so zeigt sich eine nahezu völlige Übereinstimmung

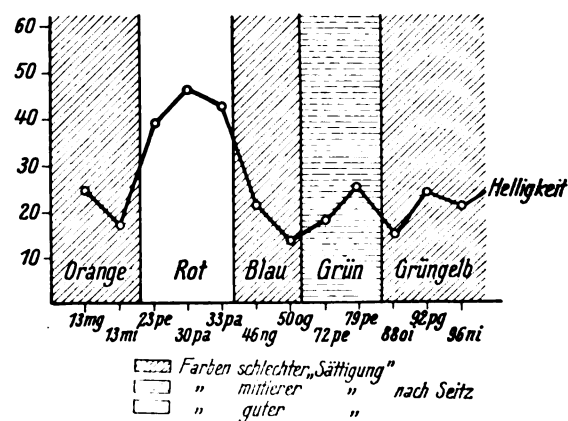


Fig. 4.

1) Auf die grundsätzliche Berechtigung einer solchen Berechnung der Helligkeit wird an späterer Stelle ausführlicher eingegangen werden; experimentell ist sie durch Arbeiten von Exner, Kohlrausch, Schaefer erwiesen.

der Stärke der Seitzschen „Sättigungsempfindung“ mit den Helligkeitswerten. Hierbei ist noch zu beachten, daß man im allgemeinen nicht die absolute Helligkeit einer Farbe beurteilt. Unser Empfinden berücksichtigt, daß manche Farben an und für sich sehr dunkel sind, vor allem Blau, aber auch Violett und Blaugrün. Hierin dürfte der richtige Kern der sog. „Schwarzvalenz“ liegen, welche die erwähnten „kalten“ Farben nach Hering haben. Umgekehrt erwartet unsere Empfindung von den sog. „warmen“ Farben, vor allem Gelb, Orange, Rot, von vornherein eine größere Helligkeit. So kommt es, daß Orange 13 *ni* und 13 *mg*, welche annähernd dieselbe absolute Helligkeit wie Grün 79 *pe* und 72 *pe* besitzen, dennoch bedeutend matter erscheinen, weil eben Orange an und für sich heller ist als Grün¹⁾. Die Schwankungen im relativen Weißgehalte werden anscheinend gänzlich überdeckt durch die erheblichen Schwankungen in der Helligkeitsempfindung. Daraus darf man freilich nicht der Helmholtzschen Definition einen Vorwurf machen; dies scheint vielmehr auf eine Inferiorität der Sättigungsempfindung gegenüber der Helligkeitsempfindung hinzudeuten. Übrigens geht dies auch aus der bereits erwähnten Gottliebschen Arbeit hervor, da nach ihr die Empfindlichkeit für Änderungen der Sättigung bei dunklen Farben sehr gering ist, d. h. also: ein Weißzusatz, welcher beispielsweise die Sättigung von 88 *oi* erheblich verringerte, würde am Aussehen dieses Pigmentes nur wenig ändern.

Das angeführte Seitzsche Urteil bezieht sich ebenso auf die Pigmente der zweiten Versuchsreihe. Hierbei ist es aber kaum möglich, seiner Einteilung zu folgen. Mehrere Versuchspersonen, welchen diese Farbblättchen mit der Aufforderung vorgelegt wurden, sie empfindungsgemäß in Gruppen ähnlicher Sättigung zu ordnen, gaben Urteile ab, wie beispielsweise: die Farben der zweiten Versuchsreihe seien alle „ganz matt“ oder „grau in grau“ oder „völlig ungesättigt“, „nur das grüne Farbblättchen 83 *ng* steche durch seine lebhafteste, kräftige Farbe deutlich ab, die übrigen könne man hinsichtlich ihrer Sättigung nicht unterscheiden“. Das Farbblättchen 83 *ng* ist absolut genommen das hellste der ganzen Versuchsreihe. Das ihm an Helligkeit nahekommende Blättchen 75 *mg* ist deutlich weißlich, seine Sättigung beträgt nur 11,4 Proz., das orangefarbene Blättchen 17 *lg* erscheint wegen seiner kleinen relativen Helligkeit bräunlich. Da das vorliegende Material aber nicht ausreichend

erscheint, um genauere Aussagen zu machen, so sei zusammenfassend nur festgestellt, daß die von Seitz angenommene reine Sättigungsempfindung tatsächlich eine Funktion von Sättigung und Helligkeit ist, worin die Helligkeit — richtiger: die relative Helligkeit — bei direktem Vergleiche verschiedener Farben unter Umständen durchaus überwiegt.

III. Über Weißlichkeit und Sättigung in der Ostwaldschen Farbensystematik.

10. Die Ostwaldsche „Grundgleichung“ $R + W + S = 100$. Die bisher beschriebenen Versuche hat Seitz zur Kritik der Helmholtzschen Definition der Sättigung im einzelnen und der Dreikomponententheorie im allgemeinen unternommen. Im zweiten Teile seiner Arbeit berichtet Seitz über Versuche, die als „Gegenprobe“¹⁾ die Brauchbarkeit der von Wilhelm Ostwald stammenden Farblehre dartun sollen, welche — ursprünglich nur für die Einteilung seines Farbatlases gedacht — zur Kennzeichnung aller Pigmente geeignet sein soll.

Es sei nur kurz erwähnt, daß der Farbatlas in verschiedene „Farbkreise“ zerfällt, von denen jeder alle Farbtöne — bei Ostwald wird ihre Zahl aus praktischen Gründen auf 100 festgesetzt²⁾ — enthält. Die Farben eines jeden Farbkreises besitzen (annähernd) denselben „Weißgehalt“ und gleichen sich (ungefähr) durch ihren „Schwarzgehalt“, so daß also auch Ostwald drei Bestimmungsstücke, nämlich Farbton, Weiß- und Schwarzgehalt, zur Kennzeichnung eines Pigmentes benutzt. Diese drei Komponenten werden derart angegeben, daß an erster Stelle die dem Farbton zugeordnete Nummer, an zweiter Stelle der Weißgehalt, an dritter der Schwarzgehalt (beides in Prozentzahlen) steht. Sie sind durch eine Gleichung verbunden, die nach Ostwald von fundamentaler Bedeutung für die Farblehre sein soll, nämlich: $R + W + S = 100$, worin „*R*“ den Gehalt an reiner Farbe oder den „Reinheitsgrad“, „*W*“ den an Weiß und „*S*“ den „Schwarzgehalt“ bedeuten.

1) W. Seitz, l. c., S. 299.

2) Aus leicht ersichtlichen Gründen wird überall in dieser Arbeit die früher übliche 100-Teilung des Farbkreises beibehalten. Die einfache Umrechnung auf den seit 1924 eingeführten 24teiligen Farbkreis ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Alte Bez.:	0	4	8	13	17	21	25	29	33	38	42	46
Neue „:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Alte Bez.:	50	54	58	63	67	71	75	79	83	88	92	96
Neue „:	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Über die Einteilung des Farbenatlases gibt die „Farbenfibel“ W. Ostwalds eine kurze, seine „Farblehre“ (Bd. 1, 1918 und Bd. 2, 1919) eine ausführliche Übersicht.

1) Hinsichtlich einer genaueren Definition dieser „relativen Helligkeit“ sei auf die gedankenreiche Arbeit von S. Roesch, „Die Kennzeichnung der Farben“, Physik. Zeitschr. 29, 83, 1928 verwiesen.

11. Die Definition der Ostwaldschen Komponenten. Die Definition dieser drei Bestimmungsstücke geht aus Ostwalds Angaben im zweiten Bande seiner „Farbenlehre“ (S. 190/91) hervor. „Man denkt sich ein genügend helles und langes Spektrum objektiv entworfen und den Aufstrich durch dieses Spektrum hindurchgeführt. Dann wird es eine Stelle geben, an welcher der Aufstrich am hellsten erscheint. Ferner gibt es eine zweite Stelle, an welcher der Aufstrich am dunkelsten erscheint. Nun kann man die Farbe, in welcher der Aufstrich erscheint, rechnerisch als aus drei Teilen bestehend ansehen, nämlich dem Anteil reiner Farbe R , ferner dem Anteil weißen Lichtes W , das der Aufstrich zurückwirft, und endlich dem „schwarzen“ Anteil S oder dem Anteil des Lichtes, welchen der Aufstrich unter allen Umständen verschluckt“. Die Helligkeit an der hellsten Stelle des Aufstriches ist immer kleiner als die „einer absolut weißen Fläche, für welche man mit genügender Annäherung eine Schicht von chemisch reinem Baryumsulfat setzen kann“. Die Differenz dieser beiden Helligkeiten ergibt den Schwarzgehalt S , die Helligkeit an der dunkelsten Stelle den Weißgehalt W . Aus der oben genannten Formel folgt nun der Anteil an reiner Farbe oder der Reinheitsgrad, „wenn man die Helligkeit an der dunkelsten Stelle von der Helligkeit an der hellsten Stelle

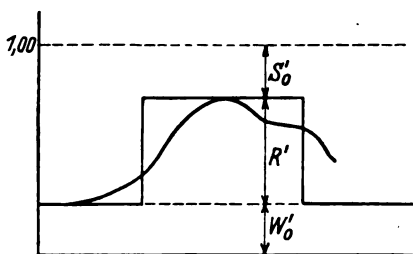


Fig. 5.

abzieht.“ Dieser Sachverhalt wird durch Fig. 5 erläutert. Die Fig. 5 entspricht der von Schollmayer beanstandeten Fig. 6 in Cl. Schaefers Arbeit „Über den sogenannten Schwarz- und Weißgehalt in der Ostwaldschen Farbensystematik“¹⁾.

Dadurch, daß aus technischen Gründen für die Schwarz- und Weißmessung Farbfiler benutzt werden, wird noch eine besondere Korrektur nötig, auf welche an späterer Stelle ausführlich eingegangen wird. Da diese nichts Grund-

sätzliches an dem skizzierten Meßprinzip ändert, sei vorläufig hiervon abgesehen. Ferner soll hier auf weitere Einzelheiten der Ostwaldschen Farbensystematik nicht eingegangen werden, da sie oft genug von W. Ostwald selbst und von verschiedenen seiner Anhänger beschrieben worden ist.

12. Das Verhältnis der Ostwaldschen Farbensystematik zur Dreikomponententheorie. Grundsätzlich brauchte die Ostwaldsche Farbtheorie durchaus kein Widerspruch gegen die Helmholtzsche Dreikomponententheorie zu sein. Denn beide Systeme geben drei Bestimmungsstücke als notwendig und hinreichend zur Kennzeichnung einer Farbe an, unter denen in beiden Fällen der Farbton als die eine Komponente gilt. Da aus den Ostwaldschen Angaben der Gehalt an reiner Farbe ohne weiteres zu entnehmen ist und der Weißgehalt als zweite Komponente angegeben wird, so könnte auch die zweite Helmholtzsche Komponente, die Sättigung $S = \frac{\text{reine Farbe}}{\text{reine Farbe} + \text{Weiß}}$, in einfacher Weise aus den Ostwaldschen Angaben entnommen werden. Auch die dritten Komponenten, nämlich Schwarzgehalt und Helligkeit, lassen sich ineinander überführen, wie späterhin abgeleitet werden soll.

Die Ostwaldsche Farbtheorie ist also tatsächlich selbst nur eine Variante der Dreikomponententheorie; denn an Stelle der von Helmholtz gewählten drei Komponenten kann man ohne weiteres ein anderes Komponententripel setzen, das sich in einwandfreier Weise aus ihnen ableiten läßt. Die Wahl selbst kann gar nicht „richtig“ oder „falsch“ sein, weil die Dreikomponententheorie gar keinen Zwang zur Wahl eines bestimmten Komponententripels ausübt. Es wäre lediglich Sache der Zweckmäßigkeit, möglichst anschauliche, eindeutige und den Anforderungen des praktischen Gebrauchs Rechnung tragende Bestimmungsstücke zu wählen. Nur hierüber — über eine geeignete Wahl — ließe sich diskutieren, die Diskussion selbst würde aber innerhalb der Grenzen der Dreikomponententheorie sich halten. Würde irgend jemand tatsächlich Material gegen die Dreikomponententheorie erbringen, so wäre die Ostwaldsche Systematik eo ipso erledigt.

Wenn trotzdem tiefgehende Unterschiede zwischen beiden Farbsystemen bestehen, welche auf beiden Seiten empfunden werden, so liegt das nicht an abweichenden Grundlagen der Theorien — Anzahl und Wahl der Komponenten —, sondern an abweichenden Prinzipien der Definition und Messung grundsätzlich ähnlicher Grundbegriffe. Es handelt sich um die Frage, ob die Remissionskurve tatsächlich in der von Ostwald

1) Physik. Zeitschr. 27, 347/353, 1926. Für die von Schollmayer angegebene Fig. 3 in seiner „Richtigstellung“, welche die „Herstellung eines vereinfachten Spektrums nach Ostwald, vgl. Farbenlehre, Buch II, Kap. 13“ zeigen soll, läßt sich in dem zitierten Kapitel kein Beleg finden; es dürfte Kap. 14 gemeint sein.

angegebenen Weise den Weißgehalt und den Gehalt an reiner Farbe ergibt, oder ob man zu der grundsätzlich anderen Definitions- und Meßweise der auf Newton, Th. Young, Graßmann, Helmholtz und Maxwell aufbauenden Farblehre greifen muß. Unter diesem Gesichtspunkte sind auch die Wählversuche zu werten, welche Seitz im zweiten Teile seiner zitierten Arbeit von verschiedenen Versuchspersonen ausführen ließ.

13. Die Seitzschen Wählversuche. Die einzelnen Farbkreise des Ostwaldschen Farbatlases machen nach Seitz „wenigstens annähernd den Eindruck gleicher Sättigung und Weißlichkeit“. Um nun zu prüfen, ob man umgekehrt aus einer großen Anzahl verschiedener Pigmente die zu einem Farbkreise gehörenden zusammenstellt, wenn man die empfindungsgemäß in Sättigung und Weißlichkeit ähnlichen Farbblättchen auswählt, stellte Seitz folgende Versuche an:

Etwa 50 Farbblättchen gleichen Farbtönen, aber verschieden in ihrem Weiß- und ihrem Schwarzgehalt, wurden „einer Versuchsperson vorgelegt und ihr die Aufgabe gestellt, aus ihnen zu einem bestimmten Blättchen anderen Tons ein solches auszuwählen, das ebenso gesättigt und ebenso weißlich erscheint. Es wurden so im ganzen etwa 600 Einzelversuche mit verschiedenen Paaren von Tönen, vor allem den Tönen Nr. 0,35, 50 und 75 (Gelb, Rot, Blau und Grün) und verschiedenem Weiß-Schwarzgehalt des vorgelegten Blättchens mit 7 Versuchspersonen, von denen vier niemals den Ostwaldschen Atlas gesehen hatten und daher vollkommen unvoreingenommen waren, ausgeführt¹⁾“. Bei ungesättigten Pigmenten zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem den Versuchspersonen unbekannten Ostwaldschen Weiß- und Schwarzgehalt, während „bei höherer Reinheit die Farben, die einem Ostwaldschen Kreise angehören, nicht mehr den Eindruck gleicher Sättigung und gleicher Weißlichkeit erwecken“. Seitz folgert aus diesem Ergebnis „die Berechtigung des Ostwaldschen Systems in psychologischer Beziehung, soweit man sich auf gebrochene (ungesättigte) Farben beschränkt“. Für die Abweichungen bei gesättigten Farben macht er physiologische Ursachen geltend, lehnt jedenfalls „Ungenauigkeiten in der Herstellung und Messung des Ostwaldschen Atlas“ als Ursachen hierfür ausdrücklich ab.

14. Der Weißgehalt in Ostwaldscher und in exakter Definition. Da die Empfindung, welche bei diesen Versuchen ausschlaggebend ist, sowohl von der Sättigung als

auch von der Helligkeit — oder auch vom „Weißgehalt“ und vom „Schwarzgehalt“ — abhängt, so darf man von den Ergebnissen dieser Versuche Aufschluß über die richtige Art erwarten, wie die beiden Komponenten zu definieren und zu messen sind.

Es sei zunächst der Zusammenhang zwischen Ostwaldschem Weißgehalt und absoluter Weißmessung betrachtet.

Um Schwierigkeiten hinsichtlich eines bloßen Zahlenfaktors zuvorkommen, sei der folgenden Überlegung vorausgeschickt, daß beim Übergange von einem Meßsystem in das andere wiederholt der Faktor 3 oder $1/3$ auftritt, da definitionsgemäß Ostwald das absolute Weiß = 100, die exakte Farbenlehre aber = 300 setzt.

Man denke sich einen idealen Farbaufstrich, dessen Remissionskurve im Absorptionsgebiet bis auf Null hinuntergeht, also gar kein Licht remittiert, während sie im Remissionsgebiete den Wert 100 erreicht, d. h. an der Stelle ihres Maximums ebensoviel remittiert, wie ein absolut weißes Pigment. Die gestrichelte Kurve K in Fig. 6 sei die Remissionskurve eines solchen idealen Pigmentes, für das sowohl der Ostwaldsche Weiß- als auch Schwarzgehalt = 0 ist, und habe demnach den „Reinheitsgrad“

$$R = 1 - (W_0 + S_0) = 1.$$

Wird durch Multiplikation mit den Grundempfindungskurven und Ausmessung der entstehenden Flächen ihr Rot-, Blau- und Grüngehalt bestimmt, so ergebe sich:

$$K \approx a \text{ Rot} + b \text{ Grün} + c \text{ Blau}, \quad (1)$$

wobei $a > b > c$ sei.

Aus dieser Kurve K läßt sich die Kurve K' entwickeln, indem man jede Ordinate von K

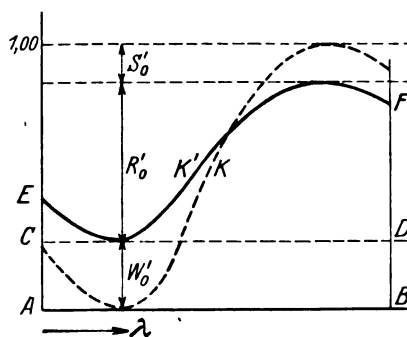


Fig. 6.

mit $1 - (W'_0 + S'_0) = R'$ multipliziert und die Strecke W'_0 addiert. Auch die exakten Rot-, Grün- und Blau-Werte a' , b' und c' der Kurve K' lassen sich aus den bekannten Werten a , b und c der Kurve K berechnen, so daß sich ein Multiplizieren von K' mit den Grundempfindungs-

1) Seitz, l. c.

kurven und ihre Auswertung erübrigt; denn die Fläche $ABEF$ kann man sich zerlegt denken in die Flächen $ABCD$ und $CDEF$. Nun entsprechen:

$$CDFE \approx R' a \text{ Rot} + R' b \text{ Grün} + R' c \text{ Blau}$$

und

$$ABCD \approx W'_0 \text{ „} + W'_0 \text{ „} + W'_0 \text{ „}.$$

Die beiden letzten Gleichungen addiert ergeben:

$$K' \approx (R' a + W'_0) \text{ Rot} + (R' b + W'_0) \text{ Grün} + (R' c + W'_0) \text{ Blau.} \quad (2)$$

Setzt man die in Klammern eingeschlossenen Werte bzw. gleich a' , b' und c' , so läßt sich Gleichung (2) schreiben:

$$K' \approx [(a' - c') + (b' - c')] + 3c',$$

wobei $3c'$ den exakten Weißgehalt der Kurve K' darstellt, d. i.

$$W_{K' \text{ exakt}} = 3c',$$

also

$$W_{K' \text{ exakt}} = 3 \cdot (R' c + W'_0) \quad (3)$$

oder

$$W_{K' \text{ exakt}} = 3(\Delta W' + W'_0). \quad (4)$$

Da der Faktor 3 in Gleichung (3) und (4) von der Wahl der Einheit abhängt, W'_0 aber den Ostwaldschen Weißgehalt von K' angibt, so stellt

$$\Delta W' = R' c \quad (5)$$

den Fehler dar, um welchen die Ostwaldsche Weißangabe erhöht werden muß, um den richtigen Weißwert zu ergeben. Der Faktor c hängt von der Gestalt der Kurve K , d. h. vom Farbton, ab. Gleichung (5) sagt also aus, daß bei vorgegebener Ostwaldscher Reinheit R' der „Fehler“ $\Delta W'$ vom Farbton, bei vorgegebenem Farbton jedoch von dem Reinheitsgrade R' abhängt, und zwar wächst $\Delta W'$ proportional R' .

Wie bereits früher festgestellt, gibt es offenbar keine reine Sättigungsempfindung, sondern diese wird durch die Helligkeit der Farbe stark mit beeinflusst. Um die „empfindungsmäßig“ gefundenen Ergebnisse der Seitzschen Wählversuche richtig zu deuten, soll daher im folgenden noch der Zusammenhang zwischen Ostwaldscher Schwarzmessung und absoluter Helligkeit betrachtet werden.

15. Ostwaldscher Schwarzgehalt und exakte Definition der Helligkeit. Eine die drei Grunderregungen (A , B , C) auslösende Farbe F werde dargestellt durch die allgemeine Gleichung:

$$la + m'b + nc = F, \quad (6)$$

worin l , m , n unbenannte Zahlen, $a = a(A)$, $b = b(B)$ und $c = c(C)$ jedoch derart gewählte Einheiten der bezüglichen Grunderregungen seien, daß $(a + b + c)$ Weiß ergeben (Königische Gleichung).

Man kann die Einheiten der drei Grund-

erregungen auch noch anders definieren, indem man nämlich als neue Einheiten $a' = \alpha a$, $b' = \beta b$ und $c' = \gamma c$ einführt. Die Proportionalitätskonstanten α , β und γ — die drei sog. Koeffizienten der spezifischen Helligkeit der drei Grunderregungen A , B und C — lassen sich so bestimmen, daß die Gleichung

$$la' + m'b' + nc' = H \quad (7)$$

unmittelbar die Helligkeit H der Farbe F ergibt. Ob dieser lineare Ansatz für die Helligkeit berechtigt ist, läßt sich derart prüfen, daß man die Helligkeit von Pigmenten einmal durch heterochromatische Photometrie unmittelbar bestimmt, ein andermal nach Gleichung (7) aus dem Gehalt an drei Grunderregungen berechnet. Auf diese Weise ist die Richtigkeit der Gleichung (7) — des auf Graßmann zurückgehenden „Additionstheorems der Helligkeit“ — von Exner¹⁾, Kohlrausch²⁾ und Schaefer³⁾ experimentell nachgewiesen worden.

Die Gleichungen (6) und (7) gelten sowohl für spektrale Lichter als auch für Pigmente. Diese beiden Gruppen von Lichtern lassen sich zwar hinsichtlich der Entstehungsart ihrer Farben unterscheiden, nicht aber hinsichtlich der Wesensart des von ihnen ausgehenden Lichtes und der demselben entsprechenden Erregung des Auges. Wenn man beispielsweise in eine hinreichend große undurchsichtige Wand eine kleine Öffnung macht und durch diese die Strahlen irgendeines farbigen Lichtes, das man hinter der Wand erzeugt, hindurchschickt, so kann ein vor der Wand befindlicher Beobachter wohl mit Hilfe irgendeines geeigneten Apparates die spektrale Zusammensetzung des farbigen Lichtes bestimmen, keineswegs aber auf Grund irgendeiner physikalischen Messung oder gar des bloßen Aussehens der Farbe eine Entscheidung darüber treffen, ob das farbige Licht durch Mischen von spektralen Lichtern oder etwa durch Beleuchtung eines farbigen Pigmentes mit weißem Lichte entstanden ist. Es läßt also weder der physikalische Reiz, noch die physiologische Erregung einen Rückschluß darüber zu, welcher der beiden Gruppen eine vorliegende Farbe angehört, so daß man jede Farbe der einen Gruppe durch eine völlig gleichaussehende der andern ersetzen kann⁴⁾.

1) Exner, Wien. Ber. IIa, **129**, 27—46, 1920.

2) K. W. F. Kohlrausch, Physik. Zeitschr. **21**, 403 ff., 1920.

3) Cl. Schaefer, Physik. Zeitschr. **26**, 58—64 und 908—913, 1925.

4) Da von Gegnern der exakten Meßweise besonderer Nachdruck auf Erfahrung und Praxis gelegt wird, sei auf S. Roesch, (Physik. Zeitschr. **29**, 83—91, 1928) verwiesen, der diese Tatsache zur Konstruktion eines exakten Werte liefernden Farbenmeßapparates benutzt hat.

Trotzdem unterscheidet Ostwald spektrale Lichter und Pigmente gerade im Hinblick auf ihr Aussehen, da er auf Grund seiner Hypothese von der „Bezogenheit“ der Pigmentfarben nur diesen die Fähigkeit eines „Schwarzgehaltes“ zuerkennt.

Um die Beziehung zwischen Ostwaldschem Schwarzgehalt S_0 und absoluter Helligkeit H abzuleiten, bedarf es eines Zwischengliedes, der Remissionshelligkeit H_R , das im folgenden definiert werde:

Ein ideal weißer Aufstrich, beleuchtet mit weißem Licht (Sonnenlicht bei mäßig bewölktem Himmel), habe die Helligkeit h_w ; dann hat ein farbiger Aufstrich f' ceteris paribus die Helligkeit $h_{f'} < h_w$. Der Quotient

$$h_{f'} : h_w = H'_R \quad (8)$$

ist durch verschiedene Methoden meßbar und bleibt konstant, wenn man denselben Versuch mit Licht von derselben spektralen Verteilung, aber größerer oder kleinerer Intensität wiederholt, vorausgesetzt, daß sich die Intensität des Lichtes innerhalb eines „normalen“ Bereiches hält; Überschreitung der oberen Grenze dieses Bereiches würde Blendung, Unterschreitung der unteren das Purkinjesche Phänomen bewirken. Ersetzt man f' durch andere Pigmente f'' , f''' usw., so erhält man entsprechende Werte H'_R , H''_R usw., die im allgemeinen voneinander abweichen. Folglich ist die Größe H_R , welche Remissionshelligkeit genannt werde, bei weißer Beleuchtung normaler Intensität unabhängig von der Beleuchtung und eine meßbare Eigenschaft der Pigmente.

Andererseits hat der eine von uns¹⁾ experimentell nachgewiesen, daß Pigmente gleichen Farbtons aber verschiedener Remissionshelligkeit einander ununterscheidbar angeglichen werden können, wenn man die Helligkeit ihrer Beleuchtung im umgekehrten Verhältnisse ihrer Remissionshelligkeiten wählt. Hieraus folgt unter anderm der funktionelle Zusammenhang zwischen der absoluten Helligkeit H eines Pigmentes, seiner Remissionshelligkeit H_R und der Intensität seiner Beleuchtung H_L zu:

$$H = H_R \cdot H_L. \quad (9)$$

Die Messung der Remissionshelligkeit kann entweder unmittelbar — etwa nach einer der Methoden von Exner, Kohlrausch oder Schaefer — erfolgen oder einfach unter Verwendung der von Exner²⁾ gemessenen Werte

für die Koeffizienten der spezifischen Helligkeiten der drei Grunderregungen nach dem Prinzipie von der Additivität heterochromatischer Farben¹⁾ (Gleichung 7) aus den exakt bestimmten Werten a , b , c des Pigmentes berechnet werden. Im Gegensatz zur exakten Bestimmung des Farbtones und der Sättigung ist es hierbei erforderlich, die Werte a , b , c auf ein ideal weißes Pigment zu beziehen; hat also das verwendete Bezugsweiß die Remissionshelligkeit $h_w < 1$, so sind die in bekannter Weise aus der Remissionskurve erhaltenen Werte a , b , c mit h_w zu multiplizieren, um aus ihnen in vorerwähnter Weise die tatsächliche Remissionshelligkeit des Pigmentes berechnen zu können.

Wie früher erwähnt, kann man unter gewissen Voraussetzungen aus den Remissionskurven K' , K'' usw. vorgegebener Pigmente ein- und desselben Farbtones aber verschiedener Helligkeit und Weißlichkeit die Remissionskurve K eines derart idealisierten Pigmentes ableiten, daß sein Ostwaldscher Schwarz- bzw. Weißgehalt $W_0 = S_0 = 0$ wird; umgekehrt läßt sich aus K bzw. aus seinen Grunderregungen a , b , c die Gleichung eines Pigmentes gleichen Farbtones aber beliebigen Ostwaldschen Weiß- und Schwarzgehaltes W'_0 und S'_0 nach Gleichung (2) bestimmen zu:

$$(R' \cdot a + W'_0) + (R' \cdot b + W'_0) + (R' \cdot c + W'_0) = a' + b' + c'.$$

Der Zusammenhang zwischen Ostwaldschem Schwarzgehalt S_0 und exakten Größen läßt sich am einfachsten berechnen, wenn man zu den früher bereits definierten Größen eine weitere exakte Größe hinzunimmt, welche als die Helligkeitsabsorption

$$S_{\text{exakt}} = 1 - H_R \quad (10)$$

eines Pigmentes bezeichnet werden soll. Setzt man die Remissionshelligkeit des absoluten Weiß $= 1$ und bezeichnet diejenige des idealisierten Pigmentes K mit H_R , so kommt dem Pigmente K' des gleichen Farbtones aber mit dem Ostwaldschen Weiß- und Schwarzgehalte W'_0 und S'_0 folgende Remissionshelligkeit zu:

$$H'_R = [1 - (W'_0 + S'_0)] H_R + W'_0 = R' H_R + W'_0.$$

1) Dieses Prinzip ist bereits in dem 4. Grassmannschen Satze enthalten (Pogg. Ann. **89**, 69–84, 1853), welcher nach Helmholtz (Pogg. Ann. **94**, 1–28, 1855) lautet: Die Lichtintensität der Mischung ist die Summe aus den Intensitäten der gemischten Lichter.

Absolute Helligkeitsmessungen, allerdings nicht unter Benutzung der Grundempfindungen, sondern dreier willkürlich gewählter Farben, wurden zuerst von W. Abney ausgeführt. (Phil. Transact. Bd. 205, 1906.)

1) Cl. Schaefer, Physik. Zeitschr. **27**, 347–353, 1926; vgl. auch F. Exner, Wien. Ber. Abt. IIa, **127**, 1928, 1910.

2) Exner, Ber. d. Wien. Akad. d. Wissensch., IIa, **129**, 12, 1920.

Diese Gleichung ergibt, wenn man sie von $1 = 1$ subtrahiert:

$$1 - H'_R = 1 - R' H_R - W'_0.$$

Es ist aber:

$$1 - (W'_0 + S'_0) = R',$$

also:

$$1 - W'_0 = R' + S'_0.$$

Eingesetzt in obige Gleichung erhält man:

$$1 - H'_R = R' - R' H_R + S'_0 \\ = R' (1 - H_R) + S'_0$$

oder:

$$1 - H'_R = S'_{\text{exakt}} = R' S_{\text{exakt}} + S'_0. \quad (11)$$

Da Ostwald den Schwarzgehalt des betrachteten Pigmentes K' zu S'_0 angibt, so beträgt also der Fehler, um welchen er die seinem Schwarzgehalte entsprechende exakte Größe S'_{exakt} zu klein angibt:

$$\Delta S' = R' S_{\text{exakt}}. \quad (12)$$

Da S'_{exakt} von der Form der Remissionskurve, also vom Farbton abhängt, so ist der Fehler $\Delta S'$ bei vorgegebener Ostwaldscher Sättigung eine Funktion des Farbtones; bei vorgegebenem Farbton hängt er dagegen von R' ab, und zwar ist der Fehler proportional dem Ostwaldschen Reinheitsgrade.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Im Gegensatz zu Seitz haben wir von seinen Wählversuchen von vornherein keine Entscheidung für oder gegen die Ostwaldsche Farbensystematik, wohl aber für oder gegen die Ostwaldsche Art der Schwarz-Weiß-Messung erwartet.

Da die Differenzen zwischen exakter und Ostwaldscher Schwarz-Weiß-Messung durchaus in demselben Sinne laufen wie die Abweichungen von den Ostwaldschen Farbkreisen in den Wählversuchen, derart daß sie bei geringer Reinheit („gebrochenen Farben“) unmerklich sind, während sie mit wachsender Reinheit zu beträchtlichen Werten ansteigen, so sind diese Versuche in zwangloser Deutung als gute Bestätigung für die Richtigkeit der exakten Farbmessung anzusehen.

16. Der Sättigungsbegriff in der Empfindung und als Komponente. Die Seitzschen Wählversuche sind noch aus einem anderen Grunde wesentlich. Von der Empfindung, welche Seitz als Sättigungsempfindung auffaßt, wissen wir bisher nur, daß sie auch weitgehend durch die Helligkeit, richtiger wohl: durch die relative Helligkeit, bestimmt wird. Es wäre darum weniger irreführend, würde man dieser Empfindung einen anderen Namen geben, sie etwa als „Leuchtkraft“ oder „Klarheit“ einer Farbe bezeichnen. Würde man nun diese Seitzschen Versuche in größerem Umfange, vor allem

mit mehr als vier Farbtönen, ausführen und bei den Ergebnissen die exakten Werte für Sättigung (oder Weißlichkeit) und relative Helligkeit der einzelnen Farben berücksichtigen, so erhielte man den funktionalen Zusammenhang zwischen Empfindung, Sättigung und relativer Helligkeit. Hierbei könnte es sich zeigen, daß — ebenso wie in unserer Empfindung die relative Helligkeit mitunter wesentlicher erscheint als die absolute Helligkeit — es auch eine relative Sättigung gibt, welche sich zur absoluten Helmholtzschen Sättigung ähnlich verhält. Eine solche relative Sättigung erhält man sinngemäß, indem man die Sättigung irgendeiner Farbe nicht auf die zugehörige auf einer Seite des Helmholtzschen Farbdreiecks — im allgemeinen also außerhalb der reellen Farbfläche — liegende reine Farbe bezieht, sondern auf die zugehörige Spektralfarbe, als auf die gesättigste aller normaler Weise wahrnehmbaren Farben von demselben Farbton, bezug nimmt. Man erhält mithin die relative Sättigung einer Farbe, indem man ihre absolute Sättigung durch die Sättigung der zugehörigen Spektralfarbe dividiert.

In Fig. 1 ist die absolute Sättigung der Farbe F :

$$S_{\text{absolut}} = \frac{FW}{RW},$$

die relative Sättigung:

$$S_{\text{relativ}} = \frac{FW}{RW} \cdot \frac{RW}{SW} = \frac{FW}{SW}.$$

Es fragt sich noch, wie man die relative Sättigung von Purpurtönen berechnen soll. Man könnte formal auf die Sättigung der zugehörigen komplementären Spektralfarbe beziehen und erhielte beispielsweise für die Farbe F' die relative

Sättigung $S'_{\text{rel.}} = \frac{F'W}{S'W}$. In dieser Weise ver-

fahren amerikanische Forscher, welche die so definierte relative Sättigung als „monochromatische“ Sättigung zu bezeichnen pflegen und vielfach anwenden. Da sich hierbei aber für die relative Sättigung von Purpurtönen Werte ergeben können, welche größer als 1 sind, dürfte es richtiger sein, sie auf die entsprechenden Farben der Geraden LK zu beziehen, so daß man

anstatt $S'_{\text{rel.}}$ erhält: $S'_{\text{rel.}} = \frac{F'W}{S''W}$. In diesem

Falle wird gleichmäßig den gesättigsten aller normalerweise wahrnehmbaren Farben der Wert 1 zugeordnet. Aber selbst wenn es sich einwandfrei herausstellen würde, daß die relative Sättigung oder irgendeine andere Definition des Sättigungsbegriffes unserer Empfindung besser angepaßt ist als die sog. Helmholtzsche Sättigung, so wäre damit noch nicht ihre bessere Eignung als Komponente erwiesen.

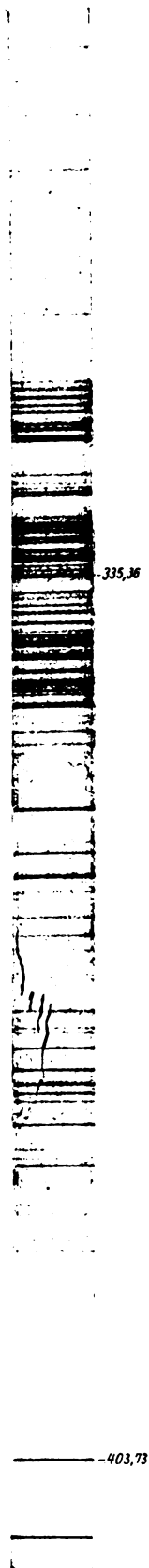


Fig. 2. Vakuumfunktenspektrum mit Elektroden aus *Ca*. Exp. 45 Min. 5-fach vergrößert.



Fig. 3. Vakuumfunktenspektrum mit Elektroden aus *Al*. Exp. 45 Min. 5-fach vergrößert.

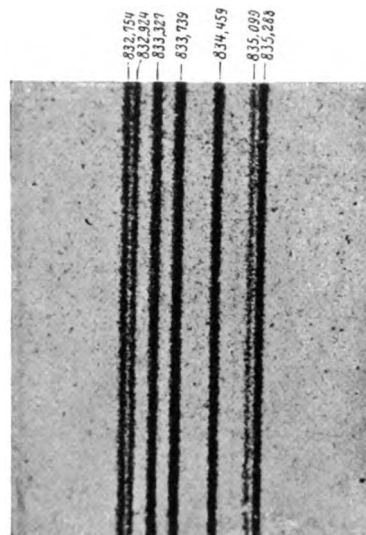


Fig. 4. Sauerstoff-Multiplex O II, O III.

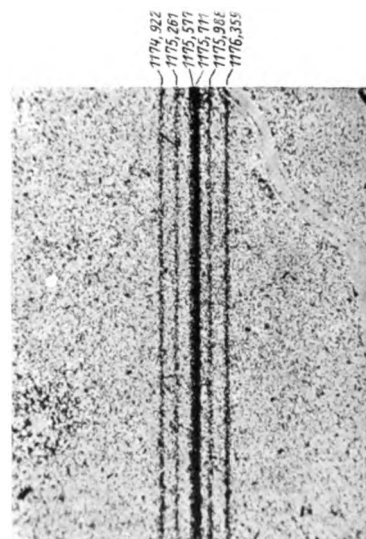


Fig. 5. Kohlenstoff-Multiplex C III.

Prof. H. K. H. H., Spektren im extremen Ultraviolett.
Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Nach der Widerlegung von Angriffen, welche sich gegen die Definition des klassischen Sättigungsbegriffes im einzelnen und gegen die Dreikomponententheorie im allgemeinen richten, sei in aller Kürze auf den positiven Wert der Graßmann-Helmholtz'schen Definition der Sättigung hingewiesen.

Es übersteigt selbstverständlich die Leistungsfähigkeit eines Bestimmungstückes, wenn man von ihm fordert, es solle eine komplizierte Empfindung in einfacher Form wiedergeben. Man kann und muß von einer Komponente verlangen, daß sie sich organisch in das ganze System fügt, dabei jedoch einfach und eindeutig definiert ist. Dies ist in vollem Umfange bei der klassischen Definition der Sättigung der Fall, so daß sie allen Anforderungen genügt, die man billigerweise an sie stellen kann.

(Eingegangen 26. Juni 1930.)

Spektren im extremen Ultraviolett.

Von Erik Ekefors.

Mit Tafel XX.

Mit einem von Prof. M. Siegbahn konstruierten, von dem Verfasser einjustierten und erprobten Vakuumgitterspektrographen, sind gute Resultate gewonnen, worüber hier eine vorläufige Mitteilung gegeben wird. Es wurde mit Vakuumfunke gearbeitet und als Spannungsquelle diente ein Wechselstromtransformator nach folgendem Schema (Fig. 1). Diese Anordnung

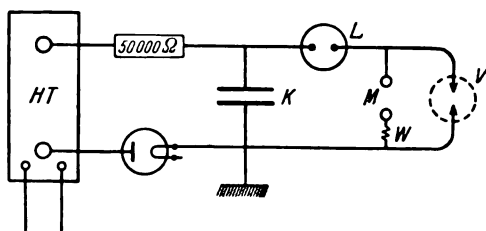


Fig. 1.

die beim hiesigen Institute ausgebildet ist, erweist sich als sehr leistungsfähig. Man kann damit größere Kapazitäten (wegen Fortfall der Resonanzbedingung) und höhere Spannungen benutzen ohne Überlastung des Transformators, als bei der üblichen Anordnung ohne Gleichrichtung der Fall ist. Außerdem erhält man hier eine viel stärkere Anregung. L und V sind Luft- und Vakuumfunke, M ist eine Meßfunkstrecke mit Kugeln von 5 cm Durchmesser. L ist zur Dämpfung des Geräusches in ein Gefäß eingeschlossen.

Zur Dämpfung der Meßfunkenentladung ist ein Wasserwiderstand W vorgesehen. Die Kapazität K war bei diesen ersten Versuchen $0,03 \mu F$ und die Funkgeschwindigkeit im allgemeinen 2—3 Funken pro Sekunde.

Der Spektrograph ist von ungefähr demselben Typus wie der von Ericson und Edlén¹⁾ benutzte. Er hat ein Woodsches 1-Meter Konkavgitter, auf Glas geritzt und mit 1183 Strichen pro Millimeter. Der Glanzwinkel ist 6° , Dispersion $1,6 \text{ \AA/mm}$ bei $100 \text{ \AA}$ und $3,0 \text{ \AA/mm}$ bei $1000 \text{ \AA}$. Es erweist sich bei dieser schrägen Inzidenz als notwendig mit sehr engem Spalte zu arbeiten. Vorläufig benutze ich einen Spalt von $0,004 \text{ mm}$, doch dürfte man mit Vorteil noch engere Spalte brauchen können. Der Abstand zwischen Funke und Spalt ist ziemlich groß, etwa 6 cm, was sehr vorteilhaft ist, wenn man mit stark zerstäubenden Elektroden arbeitet. Trotz dieses großen Abstandes gibt der Spektrograph sehr lichtstarke Spektren. Das Auflösungsvermögen ist vorzüglich, was die beifolgenden Spektrogramme zeigen. Fig. 2 zeigt einen Teil des Kalziumspektrums. Dasselbe Spektrum wurde früher mit dem anderen oben genannten Spektrographen aufgenommen, doch ist bei diesem letzten die Auflösung weitaus besser. Wie ersichtlich ist die stark zusammengedrängte Gruppe bei $340 \text{ \AA}$ gut aufgelöst. Die Fig. 3 zeigt das Spektrum von Aluminium zwischen 75 und $160 \text{ \AA}$. Dieses Spektrum ist also gegen kürzere Wellenlängen wesentlich ausgedehnt worden, indem unter anderem zwei ziemlich starke Linien bei $75,33$ und $76,58 \text{ \AA}$ beobachtet sind²⁾. Diese beiden Linien sind gegen die zwischenliegende Berylliumlinie $75,94$ ³⁾ gemessen. Aus der Fig. ersieht man auch, besonders bei $160,1 \text{ \AA}$, wie kräftig die Geister bei den stärksten Linien entwickelt sind. Sie haben einen ziemlich komplizierten Charakter; an der kurzwelligen Seite befinden sich zwei Gruppen von Geistern. Die Geister sind jedoch symmetrisch, wenn das Gitter gut gleichmäßig beleuchtet wird. Fig. 4 und 5 geben die Sauerstoffgruppe bei $834 \text{ \AA}$ und die PP' -Gruppe von C III bei $1175 \text{ \AA}$, beide in der ersten Ordnung und 28 fach vergrößert. Bei der letzteren kann man die beiden mittleren Linien getrennt sehen.

Es scheint, nach diesen ersten Versuchen, daß bei Arbeiten auf diesem Gebiete Glasgitter leistungsfähiger als Metallgitter sein dürften, wie dies Wood und Lyman⁴⁾ bei den größeren

1) A. Ericson und B. Edlén, Zeitschr. f. Phys. **59**, 656, 1929.

2) Vgl. A. Ericson und B. Edlén, l. c., Zusatz.

3) B. Edlén und A. Ericson, Nature **125**, 233, 1930.

4) R. W. Wood und Th. Lyman, Phil. Mag. **2**, 310, 1926.

Wellenlängen des extrem-ultravioletten Gebietes gefunden haben. Das Gitter war im hiesigen Institute mikrophotographiert und zeigte ziemlich große Unregelmäßigkeiten, doch ist die Abbildung gut, wenn man von den kräftig entwickelten Geistern absieht.

Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen sind die Arbeiten weitergeführt worden, so daß bei größeren Kapazitäten das Aluminiumspektrum noch mehr erweitert ist. Die beiden vorher genannten Linien bei $75 \text{ \AA}$ sind auf den letzten Platten sehr stark und es treten viele neue kurzwelligere Linien auf; die kürzeste liegt nun bei etwa $49 \text{ \AA}$.

Uppsala, Physikalisches Institut, April 1930.

(Eingegangen 3. Mai 1930.)

Ein Experiment das die Kräfte demonstriert, welche die Verschiebung der Kontinente verursachen können.

Von U. Ph. Lely.

Im interessanten Büchlein von Prof. Dr. A. Wegener über „die Entstehung der Kontinente“, werden die Kontinente betrachtet als Schollen, die in einer äußerst zähflüssigen Masse schwimmen; man spricht von einem Kontinententrieb und man sucht die Ursache, die diesen Trieb zustande bringt.

Als mögliche Ursache wird angezeigt die Kraft, die ein schwimmender Gegenstand auf der Erdoberfläche infolge der Rotation der Erde erfährt. Der Schwerpunkt dieser schwimmenden Gegenstände liegt ja höher als der Schwerpunkt der verdrängten Flüssigkeit; falls die Kraftlinien des Gravitationsfeldes gebogen sind, ist kein Gleichgewicht möglich und der schwimmende Gegenstand verschiebt sich. Bei der gegebenen Winkelgeschwindigkeit und Anziehung hat man es mit einer polfliehenden Bewegung zu tun.

Die Kraftlinien des Gravitationsfeldes der Erde sind nahezu gerade Linien vom Mittelpunkt der Erde aus. Wir werden das hier wenigstens voraussetzen; die Intensität der Gravitation ist umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Entfernung vom Mittelpunkt, und dorthin weist auch die Richtung der Kräfte. Aber es gibt auch eine Achsendrehung, der alles gehorcht, also auch eine Beschleunigung dem Mittelpunkt der Kreisbewegung zu. Die Beschleunigungen stehen senkrecht auf der

Drehachse und sind dieser Achse zugewendet. Dieses Beschleunigungsfeld kann in seiner Wirkung auf träge Gegenstände, welche ihm gehorchen müssen, durch ein Gravitationsfeld ersetzt werden, dessen Kraftlinien senkrecht stehen auf der Achse (sie schneiden diese), während die Intensität der Kraft der Entfernung von der Achse proportional ist. Die Richtung ist von der Achse abgewendet. Beide Gravitationsfelder zusammen geben ein resultierendes Feld, dessen Kraftlinien gebogen sind, mit Ausnahme der Kraftlinien in der Äquatorialebene und der Kraftlinie, welche zusammenfällt mit der Drehachse. Ebenso gibt es eine Gruppe von Kraftlinien, welche Wendepunkte zeigen; jede Kraftlinie dieser Gruppe hat einen Wendepunkt. In diesem Wendepunkte ist die Krümmung Null. Eine Flüssigkeit wird sich nun so einstellen, daß diese Kraftlinien die Flüssigkeitsoberfläche senkrecht schneiden; nur in dem Falle ist Gleichgewicht da. Die neue Massenverteilung stört natürlich die erste Voraussetzung über das anziehende Zentrum mit einer Kraft umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Entfernung. Aber dies lasse ich jetzt dahingestellt. Auf einen auf dieser Flüssigkeit schwimmenden Gegenstand wirkt nun eine Kraft abgewendet vom Mittelpunkt der Krümmung der Kraftlinie an dieser Stelle, oder eine Kraft, welche hinzeigt nach der Seite, wohin die konvexe Seite der Kraftlinie gekehrt ist. Dies bedeutet, daß näher zum anziehenden Zentrum die Kraft vom Drehungspol weg gerichtet ist, weiter aber dem Drehungspol zugewendet; im Wendepunkt einer Kraftlinie ist die Kraft Null.

Ist die Drehung so schnell, daß die Flüssigkeitsoberfläche ihre konvexe Seite dem Anziehungsmittelpunkt zukehrt, so kann die Flüssigkeitsoberfläche nur zum Teil verwirklicht werden; ein Äquator ist nicht möglich.

Die Gleichgewichtszustände werden beim Äquator gefunden, falls dieser möglich ist, und immer bei den Polen. Das erste Gleichgewicht ist immer stabil; das Gleichgewicht bei den Polen ist labil, falls ein Äquator möglich ist, und sonst, nämlich wenn die Flüssigkeitsoberfläche die konkave Seite von dem Anziehungsmittelpunkt abwendet, stabil; im letzteren Falle können die Umstände so sein, daß es irgendwo Kraftlinien gibt, die gerade in der Flüssigkeitsoberfläche ihren Wendepunkt zeigen; auch hier ist dann Gleichgewicht, aber dieses ist labil.

Die Wirkungen, bei welchen die Kräfte auf den schwimmenden Gegenstand polsuchend sind, können mit einem einfachen Experiment gezeigt werden: man lasse ein zylindrisches Wassergefäß rotieren um eine stehende Achse mit zum Beispiel einer Drehung per Sekunde

Wir betrachten die Erde als stillstehend und rechnen nur mit ihren Gravitationswirkungen, was bei der gebrauchten Rotationsgeschwindigkeit des Gefäßes gestattet ist. Dann ersetzen wir das Beschleunigungsfeld der Gegenstände, welche mit dem Gefäße rotieren, durch ein Gravitationsfeld und vereinigen dieses mit dem der anziehenden Erde. Die Flüssigkeitsoberfläche stellt sich nun senkrecht ein auf diese Kraftlinien, die ihre konvexen Seiten der Achse zuwenden, und sie hat fast ganz die Form eines Umdrehungsparaboloides.

Nachher wirft man ein Stückchen Holz auf das Wasser. Dieses erfährt die oben beschriebenen Kräfte, welche der Drehungsachse zugeteilt sind. Es verschiebt sich langsam der Flüssigkeitsoberfläche entlang dem Pole zu, erreicht ihn aber nie, denn die Kraft konvergiert gegen Null, wenn man dem Pole näher kommt.

Bei dieser Betrachtung wird natürlich vorausgesetzt, daß der schwimmende Gegenstand klein ist verglichen mit dem Krümmungshalbmesser (in einer Meridianfläche) der Kraftlinien.

Die obigen Auseinandersetzungen gelten für einen schwimmenden Gegenstand, dessen Schwerpunkt beim Schwimmen auf einer Flüssigkeit mit horizontaler Oberfläche höher liegt als jener der verdrängten Flüssigkeit. Der Effekt wird aber Null, wenn die Schwerpunkte zusammenfallen und wird umgekehrt, wenn der Schwerpunkt des Gegenstandes tiefer liegt als jener der verdrängten Flüssigkeit.

Letzteres verwirklicht man nun leicht experimentell, indem man an ein Stückchen Kork einen Nagel befestigt, der so schwer ist, daß das Ganze noch gerade zu treiben vermag; der Nagel ist dabei nach unten gerichtet. Läßt man das Gefäß sich drehen, dann bewegt der Kork sich der Außenseite zu¹⁾.

Kapillare Wirkungen haben Einfluß, und zwar meistens so, daß sie versuchen, den schwimmenden Gegenstand an die Wand zu ziehen, da sowohl die Wand wie der Kork vom Wasser benetzt werden; deshalb ist für den Physiker das Experiment mit dem Zündhölzchen überzeugender.

Didaktisch ergänzen die beiden Experimente sich aber sehr schön. Ein Schüler, der dem Experiment beiwohnte, sagte, als er verwundert die Bewegung des Korkes sah: „Man sollte doch eigentlich denken, daß der Kork nach dem tiefsten

Punkte (dem Pole) gehen würde“, mit welcher Behauptung das Paradoxe für den Beobachter, der nur einen Teil der Einflüsse in Betracht zieht, sehr gut ausgedrückt wurde. Das Experiment mit dem Zündholz ist aber paradox für denjenigen, der denken sollte, daß alles sich nach der Wand bewegen würde, da es doch eine Kreisbewegung gibt. Beide Experimente zusammen verhindern das Ziehen von Fehlschlüssen. Besonders überraschend ist auch der Effekt, wenn beide Gegenstände zu gleicher Zeit ins Gefäß gebracht werden. Nur achte man darauf, daß kapillare Wirkungen die Gegenstände nicht zusammenbringen. Man kann dieses erreichen, entweder durch die Stellung im Gefäß, oder (noch besser) indem man den Kork mit einer dünnen Schicht Paraffin bedeckt. Die beiden Gegenstände stoßen einander ab, während sowohl das Zündholz, als auch der Kork mit dem Nagel kapillare Kräfte überwinden müssen, wenn sie den Kräften nach Wegener gehorchen; der Beweis ist dann mit einem Experiment vollständig geliefert.

W. D. Lambert erwähnt¹⁾, daß die polfliehenden Kräfte für einen schwimmenden Gegenstand auf einer wie die Erdoberfläche gekrümmten flüssigen Masse, ein Maximum sind bei ungefähr 45° nördlicher oder südlicher Breite mit dem Ergebnis, daß ein langer Balken auf Breiten zwischen dem Äquator und der von 45° sich der Länge nach in der Richtung Ost-West legt, auf höheren Breiten aber Nord-Süd.

Unbekannt mit dieser Meinung kam ich zu dem gleichen Resultat nach einer experimentellen Beobachtung. Die Erklärung der Wahrnehmung brachte mich zur gleichen Anschauung wie Lambert.

Wirft man nämlich ein längliches Stückchen Holz in das mit konstanter Geschwindigkeit rotierende Gefäß mit Wasser (die Achse ist senkrecht), so bemerkt man erstens, — wie schon oben beschrieben —, daß das Hölzchen den Pol sucht, aber überdies stellt es sich, lange bevor der Pol erreicht ist, senkrecht ein auf die Fläche durch die Rotationsachse und die Mitte des Holzstäbchens.

Andererseits wird sich das Stäbchen in eine solche Richtung einstellen, daß die Verlängerung des Balkens durch die Achse geht, wenn der Schwerpunkt²⁾ des Balkens tiefer liegt als jener der verdrängten Flüssigkeit; und die beiden beschriebenen Zustände kehren jeder für sich um,

1) Im Buche von Dr. Alfred Wegener: Die Entstehung der Kontinente und Ozeane, von 1929, ist auf Seite 178 dieses von mir angegebene Experiment beschrieben mit einem Hinweis auf den Artikel in der Niederländischen Zeitschrift „Physica“. Auch liest man in dem Buche, daß Eötvös schon 1913 von der Krümmung der Gravitationslinien sprach, welche der mitgedrehte Beobachter auf Erde bemerkt.

1) Amer. Jour. of Science 2, 129—158, 1921.

2) Eigentlich, wenn man es genau nimmt, kann man nicht von dem Schwerpunkt reden, da die Kraftfelder nicht homogen sind. Für Folgendes ist dieses aber ohne Schwierigkeiten möglich, wie eine einfache Berechnung es zeigt.

wenn das Gebiet, in welchem die maximalen polfliehenden oder polsuchenden Kräfte vorgefunden werden, überschritten wird.

Dieses Gebiet findet sich dort, wo die Normale des Paraboloids, nach welchem sich die Wasseroberfläche in größter Annäherung einstellt, einen Winkel von 45° mit der Rotierungsachse macht (die Berechnung gebe ich später).

Ein Balken, der dem Pol näher ist als das soeben beschriebene kritische Gebiet am Außenende, das vom Pol am weitesten entfernt ist, wird ja stärker zum Pol getrieben werden als am anderen Ende. Der Balken wird sich also umwenden wie beschrieben wurde.

Es sind aber auch noch andere interessante Dinge an der Bewegung des Balkens verbunden.

Erstens ist die Masse der verdrängten Flüssigkeit der Masse des schwimmenden Gegenstandes nicht gleich, da die beiden Massen sich an verschiedenen Stellen im nicht homogenen Kräftefeld befinden. Der Schwerpunkt des schwimmenden hölzernen Balkens liegt „höher“ als derjenige der verdrängten Flüssigkeit. Die Masse des Balkens ist der Achse näher und in einem Teil des scheinbaren zentrifugalen Gravitationsfeldes mit schwächerer Intensität. Wären die Massen des Balkens und der verdrängten Flüssigkeit einander gleich, dann würde der Auftrieb durch die verdrängte Flüssigkeit zu groß sein. Der Balken ragt deshalb etwas höher aus dem Wasser als in einem homogenen Gravitationsfeld.

Das Schiff dagegen mit dem tiefliegenden Schwerpunkt sinkt etwas tiefer in das Wasser hinein; und es kann so schlimm werden, daß der Gegenstand untersinkt und in gewisser Entfernung von der Achse völlig untergetaucht schweben bleibt. Unter Wasser wird er sich schließlich in einer Richtung parallel mit der Achse bewegen, da das Gravitationsfeld der Erde homogen ist; das zu viel verdrängte Wasser staut den Gegenstand in die Höhe. Auch dieses läßt sich experimentell sehr gut bestätigen.

Zweitens wird der lange Balken bei Annäherung an den Pol mit seiner Mitte aus dem Wasser gehoben, infolge der sich dort befindlichen größeren Krümmung der Oberfläche; die Außenenden tauchen dann unter; und wenn wir dann die Kräfte, die zum Pol hintreiben, berechnen, finden wir, daß diese Werte schneller dem Nullwert näher kommen, als bei einem Balken, der sich biegsam der gekrümmten Wasseroberfläche anpassen würde. Der Pol wird deshalb schwer erreicht.

Prof. Dr. P. Ehrenfest machte mich aufmerksam auf den etwaigen Einfluß der kapillaren Wirkung, weil die Wasseroberfläche gekrümmt ist; diese Krümmung ist nicht unbedeutend.

Ohne Mühe kommt man zur Einsicht, daß ein schwimmender Gegenstand, dessen eine Symmetrieachse senkrecht steht auf den Radiusvektor, von der Mitte des Gegenstandes zur Achse gedrängt wird zu den Stellen der Wasseroberfläche, wo die Krümmung größer ist, falls der Gegenstand von der Flüssigkeit benetzt wird. Es gibt deshalb im rotierenden Wassergefäß eine polsuchende Kraft.

Die kapillaren Kräfte kehren ihre Richtung um, falls der Gegenstand nicht von der Flüssigkeit benetzt wird; der Gegenstand findet eine Gleichgewichtslage, wo die Summe der kapillaren Kräfte und der zentripetalen Trägheitskräfte, falls der Schwerpunkt des schwimmenden Gegenstandes „hoch“ liegt — Null ist.

Aber hiermit ist die Sache noch nicht erledigt. Die kapillaren Wirkungen sind von der Lage auf der Wasseroberfläche abhängig; falls wir es mit einem länglichen Gegenstande, wie z. B. einem kleinen Balken, zu tun haben. Wird der Balken vom Wasser benetzt, dann tritt ein Moment auf bei einer Lage, welche nicht symmetrisch ist in bezug auf den Radiusvektor zum Pole; dieses Moment sucht den Balken in eine Lage zu drehen, bei welchem die längere Achse senkrecht auf den Radiusvektor zum Pole steht. Bei nicht benetzten Gegenständen ist es umgekehrt. Bei diesen Dingen gilt nämlich die einfache Regel, daß der benetzte Gegenstand sich derartig dreht, daß die Normalfläche durch die Längsachse eine kleinste Krümmung hat; bei dem nicht benetzten Gegenstande ist dies umgekehrt.

Auch diese Momente wirken im selben oder im entgegengesetzten Sinne wie die Momente der Trägheitswirkungen. Bei dem benetzten Balken wirken sie vereinigt; die Endlage ist senkrecht zur Meridianfläche, bei dem nicht benetzten Balken gibt es dagegen entgegengesetzte Wirkung, erstens der dem Pole zugeordneten Kräfte und zweitens der Momente. Was geschieht nun?

Die kapillaren Kräfte sind proportional mit den Krümmungen oder ihren Unterschieden an verschiedenen Stellen der Oberfläche. Die kapillaren Kräfte, die senkrecht zur Längsrichtung des Balkens einwirken, sind bei einem schmalen Balken verhältnismäßig unabhängig von der Breite; die, welche in der Längsrichtung wirken, sind abhängig von der Länge und werden größer je nachdem die Länge des Balkens zunimmt. Die Momente sind relativ unabhängig von der Breite, aber nehmen zu mit der Länge; sowohl die Kräfte in der Längsrichtung, wie auch die Momente, sind in erster Annäherung proportional mit der Länge.

Der Krümmungsradius der Wasseroberfläche

am Pol ist gleich $\frac{g}{w^2}$, worin g die Beschleunigung der Gravitation der Erde ist und w die Winkelgeschwindigkeit. Da die Parabeln alle gleichförmig sind und die Oberfläche ein Umdrehungskörper, sind die Krümmungen an übereinstimmenden Stellen proportional mit w^2 .

Die Kräfte und die Momente sind proportional mit w^2 ; aber auch die Trägheitskräfte und Momente sind proportional mit w^2 . Man sollte also erwarten, daß der Balken sich bei allen Winkelgeschwindigkeiten entweder senkrecht zur Meridianfläche, oder mit seiner Achse in die Richtung des Poles einstellen würde, wie er dieses bei einer Winkelgeschwindigkeit tut. Und falls ein Gleichgewicht gefunden würde bei welchem die zentripetalen und zentrifugalen Wirkungen sich gegenseitig aufheben, bei einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit, dann wird solches bei allen Winkelgeschwindigkeiten stattfinden.

Das Experiment zeigt nun etwas sehr Eigentümliches. Dreht sich das Wassergefäß langsam, so stellt sich der Balken, der nicht benetzt wird, senkrecht zur Meridianfläche ein, und in einer bestimmten Entfernung vom Pole wird ein Gleichgewicht erreicht; vergrößert man dann die Winkelgeschwindigkeit, so fängt der Balken plötzlich an sich zu drehen, bis er zum Pole hinweist, und bewegt sich nachher mit mäßiger Geschwindigkeit zentrifugal nach der Wand des Gefäßes.

Dies müssen wir nun folgendermaßen erklären: Die Krümmungsunterschiede nehmen in der Umgebung des Poles, proportional mit der Entfernung ab; in größeren Entfernungen aber stärker. Die Trägheitskräfte aber nehmen ab, proportional mit der Entfernung in der Umgebung des Poles; durch das tiefere Untertauchen der Außenenden nehmen sie mehr ab als proportional mit der Entfernung des Poles. Es wird also eine Gleichgewichtslage möglich sein. Die kapillaren Kräfte überwiegen um so mehr, je kleiner die Querdurchmesser sind, da die Trägheitskräfte proportional mit dem Umfang sind, und die anderen ungefähr proportional mit dem Längsdurchmesser. Für einen nicht zu kleinen Gegenstand ist deshalb ein Gleichgewicht, wie oben beschrieben, möglich.

Nun macht man die Rotationsgeschwindigkeit größer. Die kapillaren Kräfte nehmen zu proportional mit w^2 ; die Trägheitskräfte genau so, was die Gleichförmigkeit der Parabel anbelangt auf entsprechenden Stellen, wenn nicht an allen Stellen die Eintauchtiefe der Balkenenden infolge der Krümmung zunähme; denn hierdurch nehmen die trägheitszentripetalen Kräfte ab. Das Gleichgewicht wird also dermaßen gestört, daß die kapillaren Kräfte anfangen zu über-

wiegen. Abhängig von der Länge des Balkens fängt zuerst das Drehen an und nachher das Polfliehen. Die physikalischen Figuren bei der geänderten Winkelgeschwindigkeit sind also auch nur gleichförmig, wenn man die Wasseroberfläche in Betracht zieht; der Balken nimmt selber nicht an der Ähnlichkeitstransformation Teil.

Ist einmal der nicht benetzte Balken weiter vom Pole entfernt als die Stellen der Flüssigkeitsoberfläche an welchen die Normale einen Winkel von 45° mit der Rotierungsachse bildet, dann unterstützt die kapillare Wirkung die Trägheitswirkungen; beide Kräfte drehen den Balken bis in die Meridianfläche.

Die kapillaren Wirkungen spielen eine Rolle bei dem Experiment im Laboratorium, wenn die Gegenstände klein sind. Aber bei größeren Gegenständen spielen sie keine Rolle mehr.

Bei der Flüssigkeitsoberfläche, die konvex gekrümmt ist und nicht viel abweicht von der Kugelform, sind die Kräfte maximal auf 45° Breite ungefähr (s. Lambert l. c.), so daß daraus ein drehender Einfluß auf einen schwimmenden Gegenstand resultiert. Ein hölzerner Balken wird in höheren Breiten als 45° sich Nord-Süd einstellen; nur wenn die Mitte des Balkens auf dem Pol liegt, gibt es keine drehende Kraft. Unterhalb 45° Breite, am meisten in der Nähe vom Äquator, gibt es eine drehende Kraft, und der Balken stellt sich Ost-West ein.

Welche Bedeutung hat nun das Vorhergehende in Beziehung zum Kontinententrieb?

Erstens: In den Berechnungen in der Literatur wird die polfliehende Kraft zwar richtig berechnet, aber sie ist unter ziemlich viel Mathematik verborgen. Man kommt aber einfacher zum richtigen Betrag, wenn man acht gibt auf die zu viel oder zu wenig verdrängte Flüssigkeit, infolge der Inhomogenität der Kraftfelder. Später werde ich diese Berechnungen angeben. In dem wichtigen und interessanten Artikel von P. S. Epstein¹⁾ wird am Ende eine Formel gegeben ohne nähere Ableitung für Kräfte, welche parallel dem Äquator wirken sollten. Aber mir scheint es, daß in dieser Formel ein Fehler steckt, durch den diese Kräfte ungefähr 1000mal zu groß geschätzt worden sind. Der Verfasser nimmt als Basis die Asymmetrie in der Massenverteilung infolge der Kontinente selber, die in Zusammenwirkung mit der Achsenumdrehung die nötigen Kräfte liefern müßten. Mehr auf der Hand liegt die Zusammenwirkung der Achsenumdrehung mit einer tiefergehenden Asymmetrie, welche in der Erde vorgefunden wird, und es ist interessant hierüber eine Schätzung zu machen. Allmählich

1) Naturwissensch. 10, 499, 1922.

Kerreffekt. Der sehr umfangreiche Stoff wird durchwegs nach der rein experimentellen bzw. meßtechnischen Seite hin behandelt, mathematische Entwicklungen sind fast ganz vermieden, über die Theorien der behandelten Erscheinungen wird stets nur kurz berichtet. Als ein Handbuch für den Experimentator und den Praktiker ist demnach das Buch zu werten und in diesem Sinn wird es sicher vielfach von Nutzen sein können. R. Seeliger.

Th. Wulf, Lehrbuch der Physik. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. 547 S. mit 201 Figuren. Freiburg 1929. Herder & Co. Geb. RM 22.—.

Daß sich Th. Wulfs Lehrbuch der Physik viele Freunde erwerben würde, war zu erwarten und kommt nun auch darin zum Ausdruck, daß schon drei Jahre nach der ersten Auflage die zweite notwendig geworden ist. Es weicht bekanntlich bewußt ab von der in fast allen anderen Lehrbüchern üblich gewordenen Anordnung des Stoffes; denn es stellt — wie seiner Zeit etwa das Lehrbuch von H. Ebert energetische Gesichtspunkte — nun den Aufbau der Körper als den leitenden Grundgedanken in den Vordergrund und ordnet diesem Grundgedanken die Auswahl der behandelten Gegenstände und die ganze Disposition unter. Dies bringt, wie in den Besprechungen der ersten Auflage bereits anerkannt worden ist, viele Vorteile mit sich, die im einzelnen nochmals hervorzuheben nicht nötig sein dürfte. Aber man darf nicht vergessen, daß auf der anderen Seite auch manche Nachteile mit in den Kauf genommen werden müssen. „Die Herleitung der Erscheinungen aus dem inneren Bau der kleinsten Bestandteile der Körper“ steht zwar eben im Mittelpunkt des Interesses der meisten Physiker, die restlose Erfüllung dieses Programms liegt aber immerhin noch in recht weiter Ferne. Jedenfalls gibt es zur Zeit in der Physik noch so manches Wichtige und Schöne, das sich jenem Programm nicht einordnen läßt und der Autor trägt dem auch Rechnung, z. B. in einem fast hundert Seiten umfassenden Kapitel über die Physik des Äthers. Ein anderer Leitgedanke, nämlich die Heraushebung „der grundlegenden Ergebnisse der Physik“ und das Fortlassen von allem „was mehr der technischen Anwendung als dem Verständnis des Grundsätzlichen gedient hätte“, engt die Auswahl des Stoffes aber noch weiter ein. Was grundlegend und grundsätzlich wichtig ist, läßt sich natürlich an sich überhaupt nicht festlegen, sondern eben nur durch ein Werturteil etwa auf Grund eines bestimmten Programms. So kommt es, daß — um nur einige Beispiele zu nennen — von der ganzen Hydrodynamik, von den Vorgängen in den eigentlichen Gasentladungen, von den Phosphoreszenzerscheinungen, der Dispersion, der Ultrarotforschung usw. so gut wie nichts zu finden ist. Es ist schade, daß solche Lücken den Wert dieses sonst so originellen, klar und anschaulich geschriebenen Buches doch sehr beeinträchtigen. Man wird sich dessen vielleicht erst so recht bewußt wenn man sich z. B. als akademischer Lehrer ernstlich die Frage stellt, wem nun eigentlich man das Buch als Lehrbuch empfehlen sollte.

Von den zahlreichen Verbesserungen und Ergänzungen, die in der zweiten Auflage hinzugekommen sind, seien außer einer erheblichen Vermehrung der Figuren nur erwähnt ein neuer Absatz über die

Vereinigung der Atome zu Molekülen und insbesondere der Schlußabschnitt über „Die Bestrebungen der Neuzeit“, in dem sehr eindringlich und klar, abschließend mit einem Ausblick auf die Wellen- und Quantenmechanik, über die neuesten theoretischen und experimentellen Fortschritte berichtet wird.

R. Seeliger.

Grimsehl's Lehrbuch der Physik. I. Band.

Mechanik, Wärmelehre, Akustik. Gr.-8°. VIII u. 700 S. Mit 700 Abb. 7. Aufl., vollst. neu bearb. von R. Tomaschek. Leipzig und Berlin 1929. B. G. Teubner. Geb. RM 22.—.

Die Neuauflage des bekannten und mit Recht beliebten Lehrbuchs verrät immer noch den Geist seines Verfassers mit dem Hauptvorzug einer anschaulichen und wohlverständlichen Darstellungsweise. An grundsätzlichen Änderungen wäre zunächst die stoffliche Neueinteilung zu nennen: Die Optik ist ganz aus dem 1. Band entfernt und wird im 2. Band Platz finden, der in 2 Teile „Elektromagnetisches Feld“ und „Aufbau der Materie“ zerfallen soll. Ferner ist das Buch in vielen Einzelheiten auf den heutigen Stand gebracht. Besonders wirkt sich das aus in der Tatsache, daß die molekulare Theorie der Materie sehr frühzeitig — schon in der Mechanik — eingeführt und in der Wärmelehre ausführlich behandelt wird. Ferner ist die Schwingungslehre beträchtlich ausgebaut und erörtert fundamentale Begriffe wie Dämpfung, Phasenverschiebung, Kopplung. Die neuere Technik findet, von vielen einzelnen Hinweisen abgesehen, Berücksichtigung in erweiterter Behandlung der Kraftmaschinen. Die Aerodynamik ist gegenüber der letzten Auflage wieder gekürzt.

Die Ausstattung des Buches ist zu loben. Besonders freut man sich wieder an den schönen Grimsehl'schen Wasserwellenaufnahmen.

Dr. E. Nies.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. W. Kanengro für Physikalische Chemie und Elektrochemie, an der Universität Berlin Dr. W. Lange für Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Bonn Dr. Franz Wever, Abteilungs-Vorsteher am Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf, zum a. o. Professor für angewandte Physik, der Privatdozent an der Universität Hamburg Dr. Walter Gordon zum a. o. Professor ebenda, Dr. A. Guyer in Mähr.-Ostrau zum ord. Professor der chemischen anorganischen Technologie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

Ehrung: Der ord. Professor der Physik an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Max Planck wurde zum Präsidenten der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften in Berlin, der ord. Professor der Physik an der Universität Bonn Dr. Heinrich Konen zum Schriftführer derselben ernannt.

AUG 28 1930

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis ₡ 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 15.20, im Ausland ₡ 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. P. Debye, Leipzig C 1, Linnéstr. 5, Physikalisches Institut, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 16

Ausgegeben am 15. August 1930

Nr. 812. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- ✓ B. Gutenberg und H. Schlechtweg, Viskosität und innere Reibung fester Körper. S. 745—752.
- M. Gurevič, Über eine rationelle Klassifikation der lichtstreuenden Medien. S. 753—763.
- H. Löwy, Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter Schwingungen. S. 763.
- K. Niemeyer, Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter elektrischer Schwingungen. S. 764.
- J. Kunz, Resonanzmethoden für die Bestimmung der Gravitationskonstanten G . S. 764—768.
- A. Smits, H. Gerding und W. Hertogh, Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs. S. 768—769.
- M. Lewitsky, Die Wirkung der langwelligen Strahlung des Funkens auf die photographische Schicht. Mit Tafel XXI. S. 769—771.
- F. Kirchner, Ein Kathodenstrahl-Interferenzapparat für Demonstration und Strukturuntersuchungen. Mit Tafel XXII und XXIII. S. 772—773.
- R. Siegmund, Bemerkungen zum Aufsatz: „Der Energieumsatz divergender Düsen“ von H. Lorenz, in der Physik. Zeitschr. 30, 77, 1929. S. 774—775.
- H. Lorenz, Erwiderung. S. 775.

Besprechungen:

- Chr. Ladd-Franklin, Colour and Colour Theories. S. 776.
- J. Horn, Partielle Differentialgleichungen. 2., umgearbeitete Auflage. (Bd. 14 der Sammlung Göschens Lehrbücherei, 1. Gruppe: Reine und angewandte Mathematik.) S. 776.

Personalien. S. 776.

Angebote. S. 776.

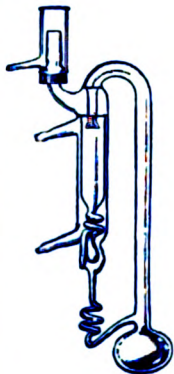
VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Hanff & Buest, Berlin N 4

Chausseestraße 11

Diffusions- pumpen

(DRP. und Auslandspatente)



nach Prof. Dr. Gaede
und Prof. Dr. Volmer

**aus Glas
und Quarz**

**für
Laboratorium
und
Industrie**

LEHRBUCH DER OPTIK

von

Prof. Dr. K. Försterling

Direktor

des Instituts für theoretische Physik
an der Universität Köln

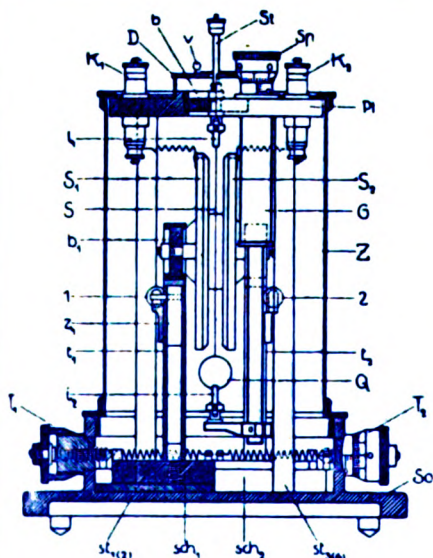
Mit 193 Abbildungen

XII und 610 Seiten in Großoktav
Brosch. RM 38.—, Leinen RM 40.—

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Seiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170.

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvano-
meter und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über
einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 16

15. August 1930

Redaktionsschluß für Nr. 18 am 1. September 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

B. Gutenberg u. H. Schlechtweg, Viskosität und innere Reibung fester Körper. S. 745.

M. Gurevič, Über eine rationelle Klassifikation der lichtstreuenden Medien. S. 753.

H. Löwy, Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter Schwingungen. S. 763.

K. Niemeyer, Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter elektrischer Schwingungen. S. 764.

J. Kunz, Resonanzmethoden für die Bestimmung der Gravitationskonstanten G . S. 764.

A. Smits, H. Gerding und W. Hertogh, Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs. S. 768.

M. Lewitsky, Die Wirkung der langwelligen Strahlung des Funkens auf die photographische Schicht. Mit Tafel XXI. S. 769.

F. Kirchner, Ein Kathodenstrahl-Interferenzapparat für Demonstration und Strukturuntersuchungen. Mit Tafel XXII und XXIII. S. 772.

R. Siegmund, Bemerkungen zum Aufsatz: „Der Energieumsatz divergenter Düsen“ von H. Lorenz, in der Physik. Zeitschr. 80, 77, 1929. S. 774.
H. Lorenz, Erwiderung. S. 775.

Besprechungen:

Chr. Ladd-Franklin, Colour and Colour Theories. S. 776.

J. Horn, Partielle Differentialgleichungen. 2., umgearbeitete Aufl. (Bd. 14 der Sammlung:

Göschens Lehrbücherei, 1. Gruppe: Reine und angewandte Mathematik.) S. 776.

Personalien. S. 776.

Angebote. S. 776.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Viskosität und innere Reibung fester Körper.

Von B. Gutenberg und H. Schlechtweg.

Historisches. Bei der Behandlung elastischer Probleme, die entweder mit großer räumlicher oder großer zeitlicher Ausdehnung verknüpft sind, findet man meist merkliche Abweichungen von den Gesetzen der reinen Elastizitätstheorie. Insbesondere sind es zwei Vorgänge, auf die man dann immer wieder stößt: Benutzt man eine lang andauernde elastische Beanspruchung, so stellt man am Ende der Beobachtungszeit oft fest, daß der Körper seine Anfangsform nicht wiedererlangt hat, daß er „geflossen“ ist. Auf der anderen Seite klingt eine Bewegung im Laufe der Zeit ab, sie wird durch die „Innere Reibung“ in dem Körper gedämpft. In der Literatur wurde nun in den meisten Fällen für beide Vorgänge der gleiche Ausdruck gebraucht, und zwar sprach man ohne Unterschied der Bedeutung von Viskosität, Zähigkeit und innerer Reibung. In vielen wissenschaftlichen Werken, auch Tabellen, findet man bei einem der drei Stichworte einen Hinweis auf das eine oder andere der beiden übrigbleibenden. Bei näherer Betrachtung erkennt man jedoch, daß es sich um zwei völlig verschiedene Vorgänge handelt; während der erste einen Defekt gegenüber der reinen Elastizitätstheorie darstellt, die Körper sind zu nachgiebig, handelt es sich beim zweiten

um eine zu große Steifigkeit, die Teilchen des Körpers sind so starr miteinander verbunden, daß die von der Elastizitätstheorie geforderte Bewegung nur mit einer Verzögerung ausgeführt wird. Der erste, der diese Dinge klar formuliert hat, und zwar auf eine Anregung von Sir J. Larmor hin, war wohl H. Jeffreys¹⁾. Sind P die Spannung, μ der Righeitsfaktor (Torsionsmodul), und S die Verschiebung bei einer reinen Scherung, so lautet die Beziehung im Falle reiner Elastizität

$$P = \mu S. \quad (1)$$

Verzögert sich die Bewegung durch die „innere Reibung“, so macht Jeffreys nach dem Vorschlage von Larmor folgenden Ansatz, bei dem $\mathfrak{f}$ eine Konstante ist,

$$P = \mu S + \mu \mathfrak{f} \frac{\partial S}{\partial t}. \quad (2)$$

Jeffreys bezeichnete diesen Fall, bei dem der Körper gewissermaßen zu fest ist, als den Fall der „Firmoviskosität“. Wir wollen im folgenden in diesem Falle auch von „innerer Reibung“ sprechen. Im zweiten Falle, wenn der Körper fließt, spricht Jeffreys von Elasticoviskosität. Wir bezeichnen ihn am besten mit Viskosität

¹⁾ Monthly Not. Roy. Astron. Soc. London 77, 449—456, 1917; H. Jeffreys, The Earth, 2nd Ed., Cambridge 1929, S. 263 ff.

oder Zähigkeit. Der Ansatz für diesen Fall rührt von Maxwell¹⁾ her, er lautet

$$P = \mu S - \frac{1}{t} \int P dt, \quad (3)$$

wo t eine neue Konstante ist.

Im folgenden benutzen wir mehrfach die allgemeine Form der Gleichungen (1) bis (3) unter Benutzung der Tensoralgebra. Ist $\mathfrak{S}$ der Deformationstensor, definiert durch

$$S_{xx} = \frac{\partial s_x}{\partial x} \quad S_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_x}{\partial y} + \frac{\partial s_y}{\partial x} \right) \text{ usw.}, \quad (4)$$

$|\mathfrak{S}|$ die Spur von $\mathfrak{S}$, $\mathfrak{P}$ der Spannungstensor, $|\mathfrak{P}|$ seine Spur, und wird weiterhin gesetzt

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}' + \frac{|\mathfrak{P}|}{3} \mathfrak{E} \quad \text{und} \quad \mathfrak{S} = \mathfrak{S}' + \frac{|\mathfrak{S}|}{3} \mathfrak{E}, \quad (5)$$

wo $\mathfrak{E}$ der Einheitstensor ist, so lautet die Beziehung zwischen $\mathfrak{P}'$ und $\mathfrak{S}'$ im Falle reiner

Elastizität

$$\mathfrak{P}' = \mu \mathfrak{S}'. \quad (6)$$

Im Falle der inneren Reibung (Firmoviskosität) lautet in dieser Schreibweise Gleichung (2):

$$\mathfrak{P}' = \mu \mathfrak{S}' + \mu t \frac{\partial \mathfrak{S}'}{\partial t} \quad (7)$$

und im Falle der Viskosität (Elasticoviskosität) Gleichung (3):

$$\mathfrak{P}' = \mu \mathfrak{S}' - \frac{1}{t} \int \mathfrak{P}' dt. \quad (8)$$

Es zeigt sich übrigens, daß eine gewisse Mindestspannung vorhanden sein muß, damit der Körper überhaupt zu fließen beginnt. Der englische Ausdruck hierfür ist „strength“, der gleiche Ausdruck wird auch manchmal im Deutschen gebraucht; eine andere Bezeichnung wäre vielleicht „Fließspannung“. — Die Unterschiede zwischen den Vorgängen werden am deutlichsten, wenn man Extremwerte betrachtet:

Voraussetzung	Nach (2) firmoviskos (innere Reibung)	Nach (3) elasticoviskos (Viskosität. Zähigkeit)
Verschiebung S konstant kurzperiodische Bewegung	$P = \mu S$ (wie rein elastisch) $S = 0$ (wie völlig rig)	(t klein, kurzperiodische Bew.) $P = \mu S$ (wie rein elastisch)
μt endlich, $\mu = 0$	$P = \mu t \frac{\partial S}{\partial t}$ (wie viskose Flüssigkeit)	—
$\mu t = 0$, $\mu = 0$	$P = 0$ (wie reine Flüssigkeit)	—
langperiodische Bewegung	$P = \mu S$ (wie rein elastisch)	$P = \mu t \frac{\partial S}{\partial t}$ (wie viskose Flüssigkeit)

Man erkennt, daß die beiden Ansätze die wesentlichen Merkmale der entsprechenden Vorgänge wiedergeben.

Zur Abkürzung empfiehlt es sich, zwei weitere Konstanten einzuführen, die in der Praxis eine gewisse Rolle spielen: Wir setzen

$$\eta = \mu t; \quad \nu = \mu t. \quad (9)$$

Jeffreys wies weiter darauf hin, daß man im Falle der inneren Reibung die neuen Beziehungen aus den alten erhält, falls die Quadrate der Verschiebungen vernachlässigt werden können, wenn man in dem von den Scherungen herrührenden Anteil ersetzt $\mu[f(t)]$ durch

$$\mu \left(1 + t \frac{\partial}{\partial t} \right) f(t) = \mu F_1[f(t)] \quad (10)$$

und analog im Falle der Viskosität $\mu[f(t)]$ durch

$$\frac{\mu}{1 + \frac{1}{t} \frac{\partial}{\partial t}} f(t) \text{ oder, was gleichbedeutend ist, durch } \mu e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t dt e^{\frac{t}{\tau}} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \mu F_2[f(t)]. \quad (11)$$

1) Philos. Magaz. 35, 134, 1868.

Man erkennt, daß t die Relaxationszeit ist. Wirken beide Vorgänge gleichzeitig, so ist μ zu ersetzen durch

$$\mu \frac{1 + t \frac{\partial}{\partial t}}{1 + \frac{1}{t} \frac{\partial}{\partial t}}. \quad (12)$$

Ist $\varphi(t)$ eine beliebige Funktion von t , so muß F_1 bzw. F_2 folgende Bedingung erfüllen:

$$F(f(t)) + F(\varphi(t)) = F(f(t) + \varphi(t)). \quad (13)$$

Ableitung verschiedener neuer Beziehungen. In den meisten Abhandlungen über innere Reibung ist vorausgesetzt, daß für diese zwei Koeffizienten existieren, und zwar einer für Scherung und einer für Zug. Die Ergebnisse der Praxis haben jedoch gezeigt, daß die Unterschiede nicht sehr groß sind. Es sei daher zunächst einmal dieses Problem theoretisch behandelt. Wir setzen zu diesem Zweck voraus, daß bei einer Störung des Gleichgewichtes zu ersetzen sei

$$\mu f(t) \text{ durch } \mu F[f(t)] \\ \lambda f(t) \text{ durch } \lambda G[f(t)],$$

wo μ und λ die Laméschen Konstanten und F und G zunächst willkürliche skalare Operatoren sind, die Beziehung (13) erfüllen. Für F wären später die Ausdrücke F_1 bzw. F_2 einzusetzen, die sich aus (10) bzw. (11) ergeben. Unser Problem lautet nun: Ist G unabhängig von F ? Um dies zu prüfen, bilden wir die Spannungsgleichungen:

$$\mathfrak{P} = \lambda G(\operatorname{div} \mathfrak{f}) \mathfrak{E} + 2\mu F(\mathfrak{E}) \quad (14)$$

d. h.

$$P_{xx} = \lambda G(\operatorname{div} \mathfrak{f}) + 2\mu F\left(\frac{\partial s_x}{\partial x}\right) \quad (15)$$

$$P_{xy} = 2\mu F\left(\frac{1}{2} \frac{\partial s_x}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial s_y}{\partial x}\right) \text{ usw.} \quad (16)$$

Hieraus wird, da

$$P_{xx} + P_{yy} + P_{zz} = |\mathfrak{P}| \quad (17)$$

und

$$\operatorname{div} \mathfrak{f} = |\mathfrak{E}|, \quad (18)$$

$$|\mathfrak{P}| = 3\lambda G(|\mathfrak{E}|) + 2\mu F(|\mathfrak{E}|). \quad (19)$$

Nun muß aber anderseits nach der Elastizitätstheorie sein:

$$|\mathfrak{P}| = (3\lambda + 2\mu)|\mathfrak{E}|. \quad (20)$$

Diese Bedingung ist identisch mit der Forderung, daß der Inkompressibilitätsfaktor

$$k = -(\lambda + \frac{2}{3}\mu) \quad (21)$$

invariant ist gegenüber den von uns benutzten Operationen. Aus (19) und (20) folgt für die

$$M_1[f(t)] = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \frac{1}{t} \frac{\partial}{\partial t}} f(t) = \frac{1}{2} e^{-\frac{t}{t}} \int_0^t d\tau e^{\frac{\tau}{t}} \frac{\partial f(\tau)}{\partial \tau}. \quad (25)$$

Für die Praxis müssen wir also im Falle der inneren Reibung eine neue Konstante, etwa den Wert t kennen, im Falle der Zähigkeit eine andere Konstante, etwa die Relaxationszeit τ . Während diese schon bisher experimentell bestimmt wurde, liegen in bezug auf t keine umfangreichen Untersuchungen vor.

Der Wert von t wurde vor allem von W. Voigt¹⁾ behandelt. Im rein elastischen Falle gilt für Torsionsschwingungen die Gleichung

$$J \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} + \mu C \Theta = 0, \text{ wo } C = \frac{\pi r^4}{2l}. \quad (26)$$

Θ = Torsionswinkel, l = Länge des Stabes, r = dessen Radius.

Im Falle der inneren Reibung ist μ zu er-

1) Wiedemanns Annalen der Physik **47**, 671, 1892.

Funktionen $G[f(t)]$ und $F[f(t)]$

$$\lambda G[f(t)] = (\lambda + \frac{2}{3}\mu)f(t) - \frac{2}{3}\mu F[f(t)]. \quad (22)$$

Wird also $\mu f(t)$ durch $\mu F[f(t)]$ ersetzt, so ist λ zu ersetzen durch

$$(\lambda + \frac{2}{3}\mu - \frac{2}{3}\mu F)(f(t)), \quad (23)$$

d. h. es existiert nur ein einziger neuer unabhängiger Operator bzw. je ein einziger neuer Koeffizient im Falle der inneren Reibung und der Zähigkeit.

Hiernach [ist im Falle der inneren Reibung λ zu ersetzen durch

$$\lambda - \frac{2}{3} \eta \frac{\partial}{\partial t}$$

und im Falle der Viskosität durch (vgl. 11)

$$\lambda + \frac{2}{3}\mu - \frac{2}{3}\mu F_2.$$

Von besonderem Interesse wegen der durch sie hier bedingten Einfachheit der Verhältnisse ist die Benutzung der von Madelung¹⁾ eingeführten Elastizitätskonstanten α und β , die mit μ und λ durch folgende Beziehungen verknüpft sind

$$\alpha = \frac{1}{3\lambda + 2\mu} \quad \beta = \frac{1}{2\mu}. \quad (24)$$

Hier sind dann schon von vornherein keine zwei

Operatoren M und N nötig, da $\alpha = -\frac{3}{k}$ infolge seiner physikalischen Bedeutung invariant bleibt, sondern nur ein Operator M , der gleich dem halben zu F reziproken Operator ist. Also

setzen durch $\mu \left(1 + t \frac{\partial}{\partial t}\right)$, wir erhalten also dann

$$J \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} + \mu t C \frac{\partial \Theta}{\partial t} + \mu C \Theta = 0 \quad (27)$$

mit der Lösung

$$\Theta = \Theta_0 e^{-C\mu t/2J} \sin(n t + \varepsilon). \quad (28)$$

Das logarithmische Dekrement

$$\Delta = \frac{C\eta T}{2J} = \frac{\pi r^4 \mu t T}{4Jl} \quad (29)$$

läßt sich bestimmen, und somit auch η und $t = \eta : \mu$.

Voigt gab auch die Theorie für Transversalschwingungen belasteter Stäbe. Dagegen wurde anscheinend bisher das Problem von Transversal-

1) E. Madelung, Math. Hilfsmittel ..., 2. Aufl., Berlin 1925, S. 206 ff. (mit anderen Bezeichnungen).

schwingungen unbelasteter Stäbe nicht behandelt. Wir wollen uns daher zunächst mit diesem befassen.

Aus dem Larmorschen Ansatz folgt folgende Beziehung zwischen dem Spannungstensor $\mathfrak{P}$ und dem Deformationstensor $\mathfrak{E}$:

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \right) |\mathfrak{E}| \mathfrak{E} + \frac{1}{\beta} \mathfrak{E} + \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - \frac{1}{3} \frac{\partial |\mathfrak{E}|}{\partial t} \mathfrak{E} \right). \quad (30)$$

Hieraus ergibt sich für statische Probleme, wenn keine äußeren Volumenkräfte vorhanden sind, aus $\text{div } \mathfrak{P} = 0$ die Bewegungsgleichung:

$$\frac{1}{3} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} \right) \text{grad div } \mathfrak{f} + \frac{1}{2\beta} \Delta \mathfrak{f} + \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{6} \text{grad div } \mathfrak{v} + \frac{1}{2} \Delta \mathfrak{v} \right) = 0. \quad (31)$$

Wir betrachten noch nicht sofort den transversal schwingenden Stab, sondern zuerst den einfacheren Fall des gezogenen Stabes. Es werde also ein Stab rechteckigen Querschnitts q in seiner Längsrichtung, der z -Achse, von der konstanten Kraft K gezogen; die x - und y -Achse bezeichnen seine beiden anderen Dimensionen; die Ebene $z = 0$ bleibe unverschoben. Es ist also, wenn l die halbe Länge ist,

$$P_{zz}(z=l; t) = \frac{K}{q} \text{ und } s_z(z=0) = 0. \quad (32)$$

Ferner sei für den sehr langen Stab

$$\frac{\partial s_x}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial s_y}{\partial z} = 0; \quad \text{und} \quad \frac{\partial s_x}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial s_y}{\partial y} = 0.$$

$$s_x = e^{-\frac{2\alpha+\beta}{2\alpha l} t} \iint g_1(x) dx^2 + h_1 \cdot x; \quad s_y = e^{-\frac{2\alpha+\beta}{2\alpha l} t} \iint g_2(y) dy^2 + h_2 \cdot y; \quad (33)$$

$$s_z = e^{-\frac{2\alpha+\beta}{2\alpha l} t} \iint f(z) dz^2 + b \cdot z,$$

wo b, h_1, h_2 Konstanten sind. Aus der Bedingung (32) für P_{zz} ergibt sich

$$\int g_1(x) dx = c; \quad \int g_2(y) dy = -c$$

und

$$\frac{K}{q} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \right) (h_1 + h_2 + b) + \frac{b}{\beta},$$

wo c eine Konstante ist. Aus

$$P_{xx}(t=0) = P_{yy}(t=0) = P,$$

wo P der Luftdruck ist, ergibt sich $h_1 = h_2 = h$ und

$$P = \frac{\alpha + \beta}{3\alpha\beta} h + \frac{\beta - \alpha}{3\alpha\beta} b + c \frac{\beta - \alpha}{3\alpha\beta} + \frac{1}{2\alpha} d,$$

wo

$$\int f(z) dz = d$$

eine Konstante ist. Zusammen mit der Bedingung, daß alle Komponenten der Verschiebung für $t = 0$ verschwinden, ergibt sich unter der Annahme, daß P verschwindet gegenüber K :

$$s_z = \frac{8}{9} \frac{K}{qE} z \left(1 - e^{-\frac{3}{2l} t} \right). \quad (34)$$

Rechnet man nun unter Erfüllung aller Be-

Man erhält dann als Differentialgleichung für s_z :

$$\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{2}{\beta} \right) \frac{\partial^2 s_z}{\partial z^2} + 2 \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial^2 s_z}{\partial z^2} = 0$$

$$s_z = e^{-\frac{2\alpha+\beta}{2\alpha l} t} \iint f(x, y, z) dz^2 + \varphi(x, y) \cdot z.$$

Aus der Symmetrieforderung, daß $\frac{\partial^2 s_x}{\partial x^2}$ und $\frac{\partial^2 s_y}{\partial y^2}$ dieselbe Gleichung erfüllen, ergibt sich, daß f nur von z abhängt und φ eine Konstante ist; man findet so

dingungen P_{xx} aus, so ergibt sich, daß die Rechnung mit einem Fehler von höchstens $\frac{2}{9} \frac{K}{qE}$ behaftet ist, dadurch, daß die sich auf den Luftdruck beziehende Oberflächenbedingung nur für den Augenblick $t = 0$ erfüllt wurde. Die Übereinstimmung unserer Betrachtung mit der Elastizitätstheorie liegt also im Bereich der Fehlergrenze; wir bekommen also jedenfalls eine gute Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse durch den Ansatz:

$$s_z = z \cdot \frac{K}{qE} \left(1 - e^{-\frac{3}{2l} t} \right). \quad (35)$$

Nun können wir von hier aus zu dem Fall des transversal schwingenden Stabes übergehen. Denkt man sich zunächst den Stab in der (xz) -Ebene nach unten gebogen, so ist nach Navier

$$s_z : z = x : R,$$

wo der Krümmungsradius

$$R = \frac{1 + \frac{s_x'^2}{s_x''^2}}{s_x''}$$

ist; die Striche bedeuten dabei Ableitungen nach z . Unter Benutzung der soeben angegebenen Darstellung von s_z ergibt sich als Energie des Stabes, wenn J das Trägheitsmoment in bezug auf die y -Achse ist,

$$W = \frac{EJ}{2} \frac{1}{1 - e^{-\frac{3}{2l}t}} \int_0^l dz (s'')^2,$$

wobei $s_z = s$ gesetzt ist. Das Hamiltonsche Prinzip liefert dann

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} dt \int_0^l dz \left\{ \rho \dot{s}^2 - EJ \frac{(s'')^2}{1 - e^{-\frac{3}{2l}t}} \right\} = 0. \quad (36)$$

Für den bei $z = 0$ eingespannten Stab ergibt sich dann als Gleichung des schwingenden Stabendes

$$s'' + \frac{n^2}{1 - e^{-\frac{3}{2l}t}} s = 0, \quad (37)$$

wo

$$n^2 = \frac{m^4 EJ}{l^4 \rho g}$$

und

$$\cos m \cdot \cos m = 1$$

ist. Der Koeffizient von s in der Differentialgleichung hat bei $t = 0$ einen Pol erster Ordnung; es sei $t = 0$ der Moment, in dem der Stab am weitesten herausgebogen ist; setzt man also

$$s = A \cdot T(t),$$

wo A eine Konstante ist, so ist

$$T(0) = 1; \quad T'(0) = 0. \quad (38)$$

Wir machen nun den Ansatz:

$$T(t) = \cos(nt + \gamma) \cdot f(t),$$

dann ist

$$f'' \cos(nt + \gamma) - 2nf' \sin(nt + \gamma) + n^2 \cos(nt + \gamma) - \frac{e^{-\frac{3}{2l}t}}{1 - e^{-\frac{3}{2l}t}} \cdot f = 0.$$

Wir beschränken uns zunächst auf den Bereich

$$t \leq \frac{2}{3}l,$$

dort gilt die Laurentsche Entwicklung für

$$\frac{1}{1 - e^{-\frac{3}{2l}t}} = \frac{2}{3} \frac{1}{t} + \frac{1}{2} + \frac{1}{12} \frac{3}{2l} t + \text{Potenzreihe in } t \text{ beginnend mit } t^3.$$

Setzt man jetzt für $f(t)$ eine Potenzreihe in t mit

den erforderlichen Randwerten an, so erhält man

$$f = 1 + \frac{n^2}{4} t^2 - \frac{3n^2}{16l^2} t^4 - \frac{9n^2}{14 \cdot 32l^2} t^6$$

+ Potenzreihe, die mit einem Faktor multipliziert ist, der höchstens t^3 ist.

Die letztere Potenzreihe können wir gegenüber 1 vernachlässigen. Diese Darstellung gilt dann bis $t = \frac{2}{3}l$. An diesem Punkt ergibt sich für die Funktion $T(t)$:

$$\begin{aligned} T\left(\frac{2}{3}l\right) &= \left(1 + \frac{n^2}{9} l^2\right) \cos \frac{2}{3} n l \\ T'\left(\frac{2}{3}l\right) &= -n \left(1 + \frac{n^2}{9} l^2\right) \sin \frac{2}{3} n l \\ &\quad + 0,307 n^2 l \cdot \cos \frac{2}{3} n l. \end{aligned}$$

Nun suchen wir diejenige Lösung der Differentialgleichung

$$T'' + \frac{n^2}{1 - e^{-\frac{3}{2l}t}} T = 0$$

mit den zuletzt angegebenen Werten von $T(\frac{2}{3}l)$ und $T'(\frac{2}{3}l)$ als Anfangsbedingungen, die gültig ist im Bereich $t \geq \frac{2}{3}l$. Der Ansatz

$$T = \cos(nt + \gamma) + f(t), \quad (39)$$

wo γ ein Phasenkonstante ist, führt auf die Gleichung:

$$f'' + \frac{n^2}{1 - e^{-\frac{3}{2l}t}} f + n^2 \cos(nt + \gamma) - \frac{e^{-\frac{3}{2l}t}}{1 - e^{-\frac{3}{2l}t}} = 0.$$

Um dies zu lösen, machen wir den Ansatz:

$$f = a \cdot \cos(nt + \gamma) \cdot e^{-\frac{3}{2l}t} + \varphi(t), \quad (40)$$

der auf $a = -1$ führt und die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \varphi'' + \frac{n^2}{1 - e^{-\frac{3}{2l}t}} \varphi \\ = e^{-\frac{3}{2l}t} \left\{ \frac{3n}{l} \sin(nt + \gamma) + \left(-n^2 + \frac{9}{4l^2}\right) \cos(nt + \gamma) \right\}. \end{aligned}$$

Da der Koeffizient von φ in dem betrachteten Bereich $t \geq \frac{2}{3}l$ keine Singularität hat, so ist jetzt eine Lösung evtl. dadurch denkbar, daß man ihn in eine geometrische Reihe entwickelt. Wir wollen uns jedoch mit einer ersten Näherung für kleine l begnügen, indem wir als Koeffizienten von φ einfach n^2 annehmen. Dann ergibt sich als Lösung

$$\begin{aligned} \varphi &= a \cos(nt + \delta) + e^{-\frac{3}{2l}t} \\ &\quad \left\{ \frac{9}{9 + 12n^2 l^2} \cos(nt + \gamma) + \frac{16}{27} n^3 l^3 \sin(nt + \gamma) \right\}. \end{aligned} \quad (41)$$

Tabelle I.

Viskositätskoeffizienten ν in gr/cm sec nach Zusammenstellung von B. Weinberg, mittlere Rigeitskoeffizienten μ in Dyn/cm² und hieraus berechnete Relaxationszeit t in sec. In Klammern gesetzte Werte besonders unsicher.

Material	Autor	Temperatur	ν	μ	t
Schuhmacherpech	Obermayer	12—20°	$2 \cdot 10^8$	(10^7)	(20)
"	Weinberg	15	$2 \cdot 10^8$	(10^7)	(20)
"	"	50	$1,5 \cdot 10^8$	(10^7)	(0,001)
Asphalt	"	15	$3 \cdot 10^{10}$	?	?
"	"	50	$1 \cdot 10^8$	?	?
Eis (Hintereisferner)	"	0	$5 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{10}$	500
Glas	Trouton u. Andrews	575	$1 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{11}$	50
"	"	710	$5 \cdot 10^{10}$	($2 \cdot 10^{11}$)	($1/4$)
Blei	Weinberg	20	$1 \cdot 10^{16}$	$8 \cdot 10^8$	10^7
Isländ. Spat	"	18	$1,5 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{11}$	$1/2 \cdot 10^7$
Steinsalz	"	18	$2 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{11}$	$2/3 \cdot 10^7$
"	"	81	$2,5 \cdot 10^{17}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	10^8

Hierin sind a , γ , δ noch zu bestimmende Konstanten; sie sind zu bestimmen aus den für φ und φ' an der Stelle $\frac{2}{3}t$ vorgeschriebenen Werten, welche sich aus den Werten von T und T' an dieser Stelle ausrechnen lassen. Man erhält dann in erster Näherung die beiden folgenden Bedingungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \cos\left(\frac{2}{3}nt + \gamma\right) + a \cos\left(\frac{2}{3}nt + \delta\right) &= \cos\frac{2}{3}nt \\ \sin\left(\frac{2}{3}nt + \gamma\right) + a \sin\left(\frac{2}{3}nt + \delta\right) &= \sin\frac{2}{3}nt \quad (42) \\ &- 0,307 nt \cos\frac{2}{3}nt. \end{aligned}$$

Durch Elimination von γ ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} a &= 2 \cos \delta \text{ und } \delta = \frac{\pi}{2} + \varepsilon. \\ \text{Es wird dann} \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

$$\varepsilon = -0,63 n^2 t^2 \text{ und } \gamma = -0,3 n t.$$

Man findet so mit praktisch ausreichender Genauigkeit

$$s = A \cdot \cos 0,3 n t \cdot \cos n t \quad (44)$$

für den Bereich $t \geq \frac{2}{3}t$. Hieraus ergibt sich als logarithmisches Dekrement Δ der betrachteten Transversalschwingung:

$$\Delta = 0,045 n^2 t^2. \quad (45)$$

Zahlenwerte. Über alle in Frage kommenden Größen liegen verhältnismäßig nur wenige Zahlenwerte vor. Messungen von Viskositätskoeffizienten fester Körper, hat vor allem B. Weinberg¹⁾ angestellt; dieser hat auch Angaben über ältere Messungen gemacht. In Tab. I sind nach seiner Veröffentlichung Werte über Viskositätskoeffizienten ν zusammengestellt. Es wurden dann weiter die Torsionsmoduln μ nach Mittelwerten aus der Literatur zugefügt und hieraus die Relaxationszeit t nach Gleichung (9) berechnet. Die Werte der Tab. I geben im allgemeinen nur die Größenordnung.

1) Indian Journal of Physics 1, 279, 1927.

Untersuchungen über Einwirkung von Druck und Temperatur auf den Viskositätskoeffizienten fehlen fast völlig; die Ansätze zu derartigen Messungen zeigen, daß im Prinzip ähnliches wie bei der Viskosität von Flüssigkeiten gilt. Lediglich für Glasschmelzen liegt umfangreicheres Material vor¹⁾. ν nimmt bei steigender Temperatur sehr schnell ab; da sich μ viel weniger ändert, nimmt auch t stark ab (vgl. Tab. I). Bei steigendem Druck nimmt ν zu.

Auch Messungen der „Strength“ sind sehr selten ausgeführt worden. Tab. II enthält einige Werte. Bei wachsendem Druck ergibt sich auch hier Zunahme, bei wachsender Temperatur Abnahme, in Schmelzen ist vermutlich der Fließwiderstand o.

Mit der Bedeutung dieser Fragen für das Erdinnere hat sich vor allem H. Jeffreys (The Earth, a. a. O.) befaßt. Wir müssen damit rechnen daß mit zunehmender Tiefe die Viskosität erst abnimmt, daß bei Annäherung an die Tiefe, in der geschmolzenes Material beginnt, die Temperaturzunahme sehr langsam wird, daß dort die Druckwirkung zu überwiegen beginnt, so daß von dieser Tiefe ab die Viskosität wieder zunimmt²⁾. Die „Strength“ dagegen würde bis fast auf o abnehmen und diesen Wert auch bei wachsender Tiefe beibehalten, d. h. die Substanz des Erdinnern würde in großer Tiefe zwar schon bei kleinen Überdrücken zu fließen beginnen, aber bei größeren Überdrücken langsamer fließen als unter normalen Umständen an der Erdoberfläche.

1) Vgl. z. B. H. Le Chatelier, Journal Soc. Glass Techn. 7, 25, 1923 und 8, 205, 1925; Gehlhoff und Thomas, Z. f. Techn. Physik 7, 260, 1926.

2) Die Bewegungsgleichung in einem viskosen Medium mit nicht konstanter Zähigkeit findet sich bei Schlechtweg, Ann. d. Physik (5), 2, 805 ff., 1929. Dort ist der Faktor η als innere Reibung bezeichnet, bedeutet aber Viskosität.

Tabelle II.
Fließwiderstand (Strength) in Dyn/cm² bei Zimmertemperatur.

Material	Autor	Druck Atm.	Entsprechende Tiefe im Erdinnern	Fließwiderstand
Marmor	v. Kármán	685	2,5 km	2,9 · 10 ⁹
"	"	845	3	3,2 · 10 ⁹
"	"	1650	6	3,8 · 10 ⁹
Sandstein	"	555	2	2,6 · 10 ⁹
"	"	1550	5,5	3,2 · 10 ⁹
Quarz Achse	Sosmann	2475	9	3,9 · 10 ⁹
" ⊥ "	"	—	—	1,1 · 10 ⁹
"	"	—	—	0,8 · 10 ⁹

Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse im Falle der Koeffizienten, welche die innere Reibung betreffen, da hier einerseits wenig Beobachtungsmaterial vorliegt, das nach ganz verschiedenartigen Methoden gewonnen wurde, andererseits die Voraussetzungen bei der Bestimmung der Zahlenwerte verschieden und vielfach anfechtbar waren. Theoretisch am zuverlässigsten scheinen die Werte zu sein, welche aus Torsionsschwingungen von Stäben ermittelt wurden. In Tab. III ist eine Reihe von Werten für den Koeffizienten η der inneren Reibung zusammengestellt. Bei Aluminium und Zink sind die Unterschiede zwischen den Ergebnissen, die nach verschiedenen Methoden oder bei verschiedenen Messungen nach der gleichen Methode für verschiedene Stücke des gleichen Materials gewonnen worden waren, besonders groß. Die Werte für t , die sich unter Benutzung mittlerer Righeitskoeffizienten μ nach (9) ergeben, sind beigefügt.

Tabelle III.

Koeffizient η der inneren Reibung sowie Werte von t nach (9), berechnet mit einem mittleren Righeitsfaktor μ für die betreffende Substanz. Alle Werte in CGS.

Material	η	μ Dyn/cm²	t sec
Platin . . .	1,7 · 10 ⁸	6,8 · 10 ¹¹	0,0002
Nickel . . .	2 · 10 ⁸	8 · 10 ¹¹	0,0003
Eisen . . .	1,4 · 10 ⁹	7,8 · 10 ¹¹	0,002
Kupfer . . .	0,6 · 10 ⁹	4 · 10 ¹¹	0,002
Silber . . .	1,2 · 10 ⁹	2,7 · 10 ¹¹	0,004
Gold . . .	1,7 · 10 ⁹	3 · 10 ¹¹	0,006
Aluminium (0,3 bis 2,5) · 10 ⁹		3 · 10 ¹¹	0,001 bis 0,008
Zinn . . .	3,6 · 10 ⁹	1,6 · 10 ¹¹	0,02
Zink . . . (2,7 bis 41) · 10 ⁹		3,5 · 10 ¹¹	0,01 bis 0,1

Über Transversalschwingungen unbelasteter Stäbe liegt anscheinend kein Beobachtungsmaterial vor. Die Größenordnung des logarithmischen Dekrementes ist $\Delta = 0,0001$, T ist von

der Größenordnung 0,1 Sekunde, somit nach (45)

$$t = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\Delta}{0,045}} \tag{46}$$

von der Größenordnung 10⁻³ in guter Übereinstimmung mit den Werten der Tab. III.

Anwendungen auf die Erde. Infolge der meist großen Erstreckung nach Raum oder Zeit bei den Problemen, welche die Erde betreffen, machen sich hier Abweichungen von den rein elastischen Beziehungen besonders leicht bemerkbar. Der Viskositätskoeffizient ν tritt insbesondere bei der Untersuchung der Gezeiten des Erdkörpers auf. Eine Reihe von Möglichkeiten zur Abschätzung von ν hat H. Jeffreys (The Earth, a. a. O.) diskutiert. Sie führten zu dem Ergebnis, daß ν in der Erde etwa 10²⁰ gr/cm sec oder noch größer sei. Am einfachsten erhält man eine untere Grenze für ν aus der Phasendifferenz zwischen den Bewegungen, die ein Pendel infolge der Gezeiten des Erdkörpers registriert, und den theoretischen Zeiten unter der Voraussetzung einer völlig starren Erde. Im Falle der halbtägigen Gezeiten ergibt sich eine Verfrühung a der Registrierung, die gegeben ist durch

$$\cot 2a = - \frac{19 \pi}{g r_0 w} \nu, \tag{47}$$

wo n , r_0 und w die Umdrehungsgeschwindigkeit bzw. Radius und mittlere Dichte der Erde sind. Die Rechnung ergibt für

$$\nu = \infty \quad 10^{18} \quad 10^{17} \quad 10^{16} \text{ CGS}$$
$$a = 0^0 00' \quad - 0^0 46' \quad - 2^0 30' \quad - 34^0 55'$$

Die Beobachtungen zeigen, daß a praktisch 0 ist, der beste Wert ist $-0,8^0$. Es folgt auch hieraus, daß für die Erde ν mindestens von der Größenordnung 10¹⁷ bis 10¹⁸ CGS ist. Eine solche Größenordnung ist in der Tat nach Tab. I zu erwarten.

Zur Bestimmung der Relaxationszeit t benutzen wir Gleichung (9). μ ist im Erdmantel nach den Ergebnissen der Seismometrie etwa 3 · 10¹², also ist die Relaxationszeit $t = \nu : \mu$

mindestens von der Größenordnung 10^5 sec, also mindestens einem Tag, wahrscheinlich aber noch größer (Größenordnung 1 Jahr?).

Es zeigt sich, daß die Viskosität die Fortpflanzung der Erdbebenwellen im allgemeinen nicht beeinflussen kann. Jeffreys nahm daher an, daß die Dämpfung der Erdbebenwellen durch die innere Reibung bedingt ist, und fand für das Erdinnere so für t die Größenordnung 0,004 sec (a. a. O. S. 267.). Dem würde ein Wert von $\eta = \mu t$ von rund 10^{10} CGS entsprechen, der der Größenordnung nach also ebenfalls gut mit den Werten der Tab. III übereinstimmt.

Ist in einem Körper die Viskosität vernachlässigbar, dagegen innere Reibung merklich, so erhält man, wie wir sahen, die elastischen Gleichungen in diesem Fall in erster Annäherung, wenn man in dem von Scherungen herrührenden Anteil ersetzt,

$$\mu \text{ durch } \mu + \eta \frac{\partial}{\partial t},$$

im übrigen

$$\lambda \text{ durch } \lambda - \frac{2}{3} \eta \frac{\partial}{\partial t}.$$

Die Spannungsgleichungen lauten dann (N = Normalspannung, T = Tangentialspannung; u, v, w Verschiebungen parallel der x -, bzw. y -, z -Achse; Θ = Volumenänderung)

$$N_1 = \lambda \Theta - \frac{2}{3} \eta \frac{\partial \Theta}{\partial t} + 2 \mu \frac{\partial u}{\partial x} + 2 \eta \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} \text{ usw. (48)}$$

$$T_1 = \mu \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \eta \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \text{ usw. (49)}$$

oder allgemein unter Anwendung der Tensoralgebra

$$\mathfrak{P} = \lambda |\mathfrak{E}| \mathfrak{E} - \frac{2}{3} \eta \frac{\partial |\mathfrak{E}|}{\partial t} \mathfrak{E} + 2 \mu \mathfrak{E} + 2 \eta \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}. \quad (50)$$

K. Sezawa¹⁾ hat diesen Ansatz weiter durchgeführt und fand, daß Wellen bei der Fortpflanzung in einem solchen Körper immer länger und flacher werden müssen. In einer Reihe von speziellen Fällen für die Wellenform ist die Änderung der Wellenlänge L und der Periode T nach Gutenberg²⁾ in erster Annäherung gegeben durch

$$L^2 = L_0^2 + \alpha t \quad T^2 = T_0^2 + \frac{\alpha D}{V^3}, \quad (51)$$

wo D = Distanz, V = Wellengeschwindigkeit, α = Konstante. Sezawa hatte bei seinen Rechnungen λ ersetzt durch $\lambda + \lambda' \frac{\partial}{\partial t}$. Mit diesem

Ansatz berechnete weiterhin Gutenberg¹⁾ aus dem bei Erdbeben tatsächlich vorhandenen Anwachsen der Periode bzw. der Wellenlänge, daß α von der Größenordnung 10^{10} CGS ist, daß ferner angenähert

$$\lambda' + 2\eta = \text{etwa } 0,6\alpha.$$

Nun ist aber $\lambda' = -\frac{2}{3}\eta$, wir erhalten also

$$\frac{4}{3}\eta = 0,6\alpha = 6 \cdot 10^9 \text{ CGS}, \quad \eta = \text{etwa } 5 \cdot 10^9 \text{ CGS}$$

$$\text{und mit } \mu = 3 \cdot 10^{12} \text{ CGS}$$

$$t = \eta : \mu = \text{etwa } 0,002 \text{ sec}$$

im Mittel für den Mantel der Erde.

Die vorzügliche Übereinstimmung dieser aus der Änderung der Wellenlänge und Periode von Erdbebenwellen abgeleiteten Werte mit den von Jeffreys aus der Absorption von Erdbebenwellen gefundenen einerseits und den nach Laboratoriumsbeobachtungen (Tab. III) andererseits berechneten spricht für die Richtigkeit dieser Betrachtungen.

Von den vorstehend angegebenen Grundlagen aus eröffnet sich ein weiterer Ausblick auf eine große Reihe von Problemen. Zunächst wäre es wünschenswert, wenn die nun festgelegten Konstanten für eine Reihe weiterer Materialien bestimmt würden, insbesondere für Gesteine der Erdkruste. Andererseits wäre die Wirkung von Druck und Temperatur auf diese Größen von Interesse.

Aber auch theoretisch können die hier begonnenen Untersuchungen weiter ausgebaut werden. Unter Benutzung der Operatoren, durch die die Laméschen Konstanten in den meisten Fällen ersetzt werden können, läßt sich einmal die Theorie der elastischen Vorgänge bei viskosen Medien weiter fördern²⁾, andererseits auch für Körper mit innerer Reibung, ausgehend von der allgemeinen Bewegungsgleichung [vgl. (31)]

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathfrak{f} + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{2\beta} \right) \text{grad div } \mathfrak{f} + \frac{1}{2\beta} \Delta \mathfrak{f} + \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{6} \text{grad div } \mathbf{v} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{v} \right), \quad (52)$$

wo ρ = Dichte, $\mathbf{v}$ = Geschwindigkeit, $\mathfrak{f}$ = äußere Volumenkraft, α und β nach (24), und schließlich bei manchen Problemen auch in dem Falle, daß beide Bedingungen gleichzeitig vorliegen. Eine weitere Fortführung durch die beiden Autoren ist infolge Beschäftigung mit anderen Problemen nicht beabsichtigt.

1) Handbuch der Geophysik, Bd. 4, Lieferung 1, Berlin 1929.

2) Die Grundlage hierzu hat H. Schlechtweg gegeben, Ann. d. Phys. (5) 3, 997, 1929.

(Eingegangen 12. Juni 1930.)

1) K. Sezawa, On the decay of waves in viscoelastic solid bodies. Bull. of the Earthquake Research Institute, Tokyo, Vol. III, 43, 1927.

2) B. Gutenberg, Physik. Zeitschr. 30, 230, 1929.

Über eine rationelle Klassifikation der lichtstreuenden Medien.

Flache Schicht von lichtstreuenden Teilchen im Vakuum.

Von M. Gurevič.

Zusammenfassung. Im vorliegenden Artikel wird die Theorie der Reflexion und Durchlassung des Lichtes von einer flachen Schicht der lichtstreuenden, im Vakuum (oder in der Luft) befindlichen Teilchen analysiert. Hierbei wird die Annahme gemacht, daß die Schicht von diffusem Licht beleuchtet ist. Nach dieser Theorie werden zwei Konstanten R und k_1 bestimmt, die die Eigenschaften der lichtstreuenden Schicht charakterisieren, und deswegen als Grundlage der Klassifikation angenommen werden können. Die experimentelle Prüfung bestätigt die Folgerungen der Theorie. Es wird eine einfache graphische Methode angegeben, die Größen R und k_1 aus den Reflexions- und Durchlassungskoeffizienten der Schicht zu bestimmen.

Einleitung. Die Milch-, Opal- und Mattgläser sind in der modernen Lichttechnik von bedeutender Wichtigkeit. Sie geben uns die Möglichkeit, den von der Lichtquelle ausgesandten Lichtstrom auf andere Weise zu verteilen, und nur dank diesen Gläsern gelingt es das Menschaugen vor der blendenden Helligkeit des weißglühenden Fadens einer elektrischen Lampe zu schützen. Bei der Lösung dieser zwei Grundaufgaben der Lichttechnik hat man eine ganze Reihe von Fragen zu beantworten, was jedoch nur dann geschehen kann, wenn die Eigenschaften der lichtstreuenden Medien genügend erforscht sein werden.

In den letzten 50—100 Jahren haben viele Fachleute auf diesem Gebiete sowohl theoretisch, als auch experimentell gearbeitet¹⁾, und doch müssen wir feststellen, daß trotz der sehr großen verwendeten Mühe die Lösung der Aufgabe für den allgemeinen Fall bisher nicht gefunden ist. Dies allein weist schon auf die entstehenden Schwierigkeiten hin.

Wohl am schärfsten macht sich in der Praxis der bisherige Mangel an einer rationellen Klassifikation der lichtstreuenden Medien bemerkbar, der die Erforschung der Eigenschaften letzterer zugrunde gelegt wäre und die die Möglichkeit geben würde, die Resultate der Anwendung einer oder der anderen Glassorte bei einigen bestimmten Bedingungen voraussuchen. Das Bedürfnis nach einer Klassifikation erwies sich jedoch stärker, als der Mangel an genau festgestellten Be-

ziehungen, und in letzter Zeit erschien eine ziemlich große Anzahl von Vorschlägen, diese oder jene Größe als Grundlage der Klassifikation anzunehmen¹⁾. Prof. Pirani hat aber darauf hingewiesen, daß keines von den vorgeschlagenen Systemen als ein vollständig genügendes angenommen werden könnte, da keines von ihnen den Forderungen genügt, die man jeder praktisch anwendbaren Klassifikation stellen soll. Diese Forderungen sind:

1. Als Basis der Klassifikation soll eine Größe angenommen werden, die einen bestimmten und einfachen physikalischen Sinn hat.

2. Die Bestimmung dieser Größe soll einfach genug sein.

Dieselbe dringende Notwendigkeit einer Klassifikation hat die Entstehung solcher Klassifikationsmethoden hervorgerufen, wie Vergleichung mit einer gewissen Reihe von festgesetzten Mustern, die als Referenzmuster angenommen wurden²⁾. Dieses System hat eine ziemlich weite Verbreitung, z. B. in Deutschland gefunden.

Von Wichtigkeit ist die Bemerkung, daß die Mehrzahl der vorgeschlagenen Klassifikationssysteme nur eine einzige Größe angibt, die das betreffende Medium charakterisieren soll. Die Verfasser richten sich dabei scheinbar nach dem natürlichen Streben zur Vereinfachung der Aufgabe. Wenn man aber die von uns schon erwähnte Kompliziertheit der Erscheinungen in Betracht zieht, so muß gesagt werden, daß keine Gründe vorhanden sind, eine so einfache Lösung für möglich zu halten.

Die vorliegende Arbeit bezweckt, eine rationelle Klassifikation der lichtstreuenden Medien zu liefern, die auf Erforschung ihrer Eigenschaften im diffusen Lichte gegründet ist.

§ 1. Allgemeine Theorie. Wir denken uns eine große Anzahl von lichtstreuenden Teilchen, die den Raum zwischen zwei imaginären, unendlichen, einander parallelen Ebenen ausfüllen. Solch eine Sammlung von lichtstreuenden Teilchen werden wir im weiteren eine flache Schicht der lichtstreuenden Teilchen nennen. Der Abstand zwischen beiden imaginären Ebenen ist die Dicke der Schicht.

Wir wollen die Sammlung von Teilchen im Vakuum betrachten, d. h. jenen Fall, wo Brechungsindex der Medien außerhalb und innerhalb der Schicht (zwischen den Teilchen) gleich und gleich 1 sind. Dann hat man es nicht nötig, die Reflexion und die Brechung des Lichtes an

1) Siehe M. Pirani, Proceed. Intern. Congr. on Illum. 1928, S. 988.

2) Dr. L. Bloch, Glastechnische Berichte, V, 360, 1927.

1) Ein Teil der diesbezüglichen Literatur ist am Ende des Artikels verzeichnet.

der Oberfläche unserer Schicht zu betrachten, was die Berechnung beträchtlich vereinfacht¹⁾.

Unsere flachen Schichten von lichtstreuenden Teilchen können sich außer der Dicke (einer rein äußerlichen Größe) noch durch die inneren Eigenschaften voneinander unterscheiden. Dies sind:

1. Die Art der lichtstreuenden Teilchen und
2. ihre Konzentration.

Man beleuchte eine flache Schicht von einer Seite mit diffusem Licht. Es sei ein vollkommen zerstreutes Licht, d. h. man beleuchte die Schicht derart, wie sie von einer unendlich großen, ihr parallelen Ebene von konstanter Helligkeit oder einer gleichmäßig hellen auf der Schicht sich stützenden Halbkugel beleuchtet wäre.

Der Teil r des auf die Schicht fallenden Lichtstromes wird von derselben reflektiert; der Teil p geht durch die Schicht hindurch. Der Teil $q = 1 - r - p$ ist innerhalb der Schicht absorbiert.

Jetzt wird die Annahme gemacht, daß der reflektierte Teil r des Lichtstromes, sowie der durchgelassene Teil p denselben Charakter des vollständig zerstreuten Lichtes bewahren, oder mit anderen Worten, daß die Schicht gleichmäßig hell wie im durchgelassenen, so auch im reflektierten Lichte ist. Gewiß wird unsere Annahme in der Tat nicht genau erfüllt sein, wir wollen damit nur sagen, daß man in der Praxis jene Abweichungen von der Theorie vernachlässigen kann, die wegen der Unterlassung dieser Bedingungen erfolgen. Weiterhin werden wir sehen, daß solche Vernachlässigung tatsächlich zu keinen bemerkbaren Fehlern führt.

Wenden wir uns jetzt der Betrachtung zweier einander parallelen flachen Schichten von lichtstreuenden Teilchen verschiedener Dicke zu, und bezeichnen die zu einer Schicht gehörenden Größen mit der Ziffer 1 und die zu der anderen gehörenden mit der Ziffer 2. Da unsere Schichten unendlich groß sind, spielt der Abstand zwischen ihnen (ein endlicher) gar keine Rolle.

Sei der Reflexionskoeffizient der ersten Schicht r_1 , und der Durchlässigkeitskoeffizient derselben p_1 ; seien diese Größen für die zweite Schicht r_2 und p_2 . Wir berechnen den gemeinsamen Reflexionskoeffizienten beider Schichten r_{1+2} und den gemeinsamen Durchlässigkeitskoeffizienten derselben p_{1+2} . Zu diesem Zweck stellen wir jede Schicht als eine Linie (Fig. 1) und die mehrfach reflektierten Teile des Lichtstromes als einen Strahl schematisch dar. Nehmen wir an,

daß auf die erste Schicht ein Lichtstrom fällt, der gleich 1 ist. Hier zerfällt er in zwei Teile. Der eine Teil r_1 wird reflektiert, der andere p_1 wird durch die Schicht durchgelassen. Der durchgelassene Teil p_1 trifft die andere Schicht und zerfällt wieder in zwei Teile, von denen der eine $p_1 r_2$ reflektiert, und der andere $p_1 p_2$ durch die zweite Schicht durchgelassen wird. Der

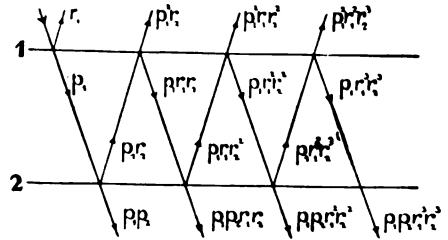


Fig. 1.

reflektierte Teil $p_1 r_2$ gelangt wieder zur ersten Schicht und zerfällt von neuem in zwei Teile usw.

Da wir angenommen haben, daß der reflektierte und der durchgelassene Strom den anfänglichen Charakter des vollkommen zerstreuten Lichtes beibehalten, so sind wir berechtigt auch für den ganzen weiteren Prozeß (den man unendlich fortsetzen kann) dieselben Reflexions- und Durchlässigkeitskoeffizienten anzunehmen.

Bilden wir die Summe aller reflektierten und durchgelassenen Teile des Lichtstromes, so erhalten wir den gemeinsamen Reflexionskoeffizienten beider Schichten

$$r_{1+2} = r_1 + r_2 \frac{p_1^2}{1 - r_1 r_2} \quad (1)$$

und den gemeinsamen Durchlässigkeitskoeffizienten derselben

$$p_{1+2} = \frac{p_1 p_2}{1 - r_1 r_2} \quad (2)$$

Um r und p als Funktionen der Schichtdicke x zu bestimmen, gehen wir zu einer Differentialgleichung über. Es sei die Dicke der ersten Schicht x , und der zweiten, die unendlich dünn sei, dx . Da mit den Änderungen der Schichtdicke x , r und p stetig wechseln, und da

$$\left. \begin{aligned} r(0) &= 0 \\ p(0) &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ist, folgt

$$r(dx) = k_1 dx \quad (4)$$

und

$$p(dx) = 1 - k_2 dx \quad (5)$$

wo k_1 und k_2 gewisse positive für die lichtstreuenden Medien charakteristische Konstanten sind. Die Mindestwerte von k_1 und k_2 sind gleich Null. Zwischen ihnen besteht folgendes Verhältnis

$$k_2 \geq k_1.$$

1) Man hat die Reflexions- und Brechungserscheinungen besonders in Rechnung zu ziehen im Falle z. B. des einfachen Milchglases, wo der Brechungsindex innerhalb der Schicht gleich 1,5 und außerhalb gleich 1,0 ist. Es wird eine weitere Arbeit diesem Falle gewidmet.

Das Zeichen der Ungleichheit bezieht sich auf den Fall des absorbierenden Mediums, und das Zeichen der Gleichheit auf den des nichtabsorbierenden. Ersetzen wir jetzt in Formeln (1) und (2) die Größen r_1 und p_1 durch $r(x)$ und $p(x)$, r_2 und p_2 entsprechend den Beziehungen (4) und (5) durch $r(dx)$ und $p(dx)$, sowie r_{1+2} und p_{1+2} durch $r(x+dx)$ und $p(x+dx)$. Dann entwickeln wir die linken Teile der erhaltenen Gleichungen in eine Taylorsche Reihe und die rechten Teile in Reihen nach Potenzen von dx und beschränken uns auf die Glieder erster Ordnung.

Dann erhalten wir

$$r(x) + dr(x) + \dots = r(x) + p^2(x) k_1 dx + \dots$$

oder

$$dr = k_1 p^2 dx, \quad (6)$$

sowie

$$p(x) + dp(x) + \dots = p(x)(1 - k_2 dx)[1 + k_1 r(x) dx + \dots]$$

$$= p(x)[1 - (k_2 - k_1 r(x)) dx + \dots]$$

und

$$dp = -p(k_2 - k_1 r) dx. \quad (7)$$

Derart erhalten wir ein System von zwei Differentialgleichungen (6) und (7) zur Bestimmung der Funktionen r und p . Man hat dieses System unter den Anfangsbedingungen (3) zu integrieren.

Zunächst wird es nicht schwer dx aus den Gleichungen (6) und (7) auszuschließen und das erhaltene Verhältnis

$$k_1 p dp = k_1 r dr - k_2 dr$$

zu integrieren. Das Integrieren gibt:

$$k_1 \frac{p^2}{2} = k_1 \frac{r^2}{2} - k_2 r + C'.$$

Setzt man die Anfangsbedingungen (3) ein, so erhält man

$$C' = \frac{k_1}{2},$$

woraus folgt¹⁾

$$\frac{1 + r^2 - p^2}{2r} = \frac{k_2}{k_1} = C = \text{const.} \quad (8)$$

D. h. die Größe $\frac{1 + r^2 - p^2}{2r}$ ist für das gegebene Medium von der Schichtdicke unabhängig (eine Invariante) und charakterisiert die Eigenschaften des Mediums. Für das nichtabsorbierende Medium ist diese Größe gleich 1, für das absorbierende ist sie größer als Eins.

Zur Bestimmung von r als einer Funktion von x übergehend, bedienen wir uns der Formel

1) Siehe G. G. Stokes und Channon, Renwick and Storr, die im Literaturverzeichnis aufgeführt sind.

(8), nach der es sich erweist, daß

$$p^2 = 1 + r^2 - 2r \frac{k_2}{k_1}$$

ist.

Setzt man dies in Gleichung (6) ein, so erhält man

$$dr = (k_1 + k_1 r^2 - 2r k_2) dx,$$

oder

$$\int \frac{dr}{k_1 r^2 - 2r k_2 + k_1} = x + C'' \quad (9)$$

Nach dem Integrieren erhält man

$$x + C'' = \frac{1}{2\sqrt{k_2^2 - k_1^2}} \lg \frac{k_1 r - k_2 - \sqrt{k_2^2 - k_1^2}}{k_1 r - k_2 + \sqrt{k_2^2 - k_1^2}},$$

oder

$$\frac{k_1 r - k_2 + \sqrt{k_2^2 - k_1^2}}{k_1 r - k_2 - \sqrt{k_2^2 - k_1^2}} = C_2 e^{-2\sqrt{k_2^2 - k_1^2} x} \quad (10)$$

Setzt man die Anfangsbedingungen (3) ein, so ist

$$C_2 = \frac{k_2 - \sqrt{k_2^2 - k_1^2}}{k_2 + \sqrt{k_2^2 - k_1^2}}.$$

Wir führen die abgekürzte Bezeichnung

$$L = \sqrt{k_2^2 - k_1^2} \quad (11)$$

ein und schreiben die Gleichung (10) derart um

$$k_1 r - k_2 + L = \frac{k_2 - L}{k_2 + L} (k_1 r - k_2 - L) e^{-2Lx}, \quad (12)$$

oder

$$k_1 \left(1 - \frac{k_2 - L}{k_2 + L} e^{-2Lx} \right) r = k_2 - L - (k_2 - L) e^{-2Lx},$$

oder

$$r = \frac{k_2 - L}{k_1} \frac{1 - e^{-2Lx}}{1 - \frac{k_2 - L}{k_2 + L} e^{-2Lx}} \quad (13)$$

Da jedoch $L = \sqrt{k_2^2 - k_1^2}$ ist, so ergibt sich

$$\frac{k_2 - L}{k_2 + L} = \left(\frac{k_2 - L}{k_1} \right)^2$$

und setzt man die zweite Abkürzung

$$R = \frac{k_2 - L}{k_1} = \frac{k_2 - \sqrt{k_2^2 - k_1^2}}{k_1} \quad (14)$$

ein, so erhält man endgültig aus (13)

$$r = R \frac{1 - e^{-2Lx}}{1 - R^2 e^{-2Lx}} \quad (15)$$

Formel (15) zeigt, daß mit der Vergrößerung der Schichtdicke x bis ins Unendliche der Reflexionskoeffizient zum Werte R strebt, d. h.

$$r(\infty) = R.$$

Das letzte Verhältnis bestimmt den physikalischen Sinn der Größe R .

Zur Bestimmung der Funktion $p(x)$ nimmt man die Größe $k_1 r - k_2$ nach der Relation (12), hierbei zieht man in Betracht, daß $\frac{k_2 - L}{k_2 + L} = R^2$ ist.

$$k_1 r - k_2 = -L \frac{1 + R^2 e^{-2Lx}}{1 - R^2 e^{-2Lx}}.$$

Setzt man den erhaltenen Ausdruck in Formel (7) ein, so erhält man folgende Gleichung zur Bestimmung von p .

$$\lg p = -L \int \frac{1 + R^2 e^{-2Lx}}{1 - R^2 e^{-2Lx}} dx + C''.$$

Addiert man zum Zähler und subtrahiert man aus demselben $R^2 e^{-2Lx}$ so erhält man

$$\begin{aligned} \lg p &= -Lx - 2L \int \frac{R^2 e^{-2Lx}}{1 - R^2 e^{-2Lx}} dx + C'' \\ &= -Lx - \lg(1 - R^2 e^{-2Lx}) + C''. \end{aligned} \quad (16)$$

Aus den Anfangsbedingungen (3) ist

$$C'' = \lg(1 - R^2)$$

und endgültig aus (16) ist¹⁾

$$p = (1 - R^2) \frac{e^{-Lx}}{1 - R^2 e^{-2Lx}}. \quad (17)$$

Formeln (15) und (17) kann man als eine Verallgemeinerung des längst bekannten Gesetzes von Beer betrachten. Das Beersche Gesetz lautet, daß die Durchlassung einer Lösung nicht von ihrer Konzentration, sondern nur von der Quantität des aufgelösten Mediums abhängig ist; auf diese Weise wird eine Schicht mit der doppelten Konzentration aber mit halber Dicke die frühere Durchlassung haben. Mathematisch wird das Beersche Gesetz derart ausgedrückt

$$p = e^{-kx},$$

wo p der Durchlassungskoeffizient der Lösung, x Schichtdicke, und k eine der Lösungskonzentration proportionale Größe sind.

In den Formeln (15) und (17) haben wir eine analoge Größe e^{-Lx} , und da in unseren Formeln nur das Produkt von L und x vorkommt, so kann offenbar eine beliebige Änderung der Größe L durch die umgekehrte Änderung der Schichtdicke x kompensiert werden. Weder die Reflexion r , noch die Durchlassung p werden deswegen geändert. Es bleibt jedoch in diesem Falle unbestimmt, welche Änderungen man in das lichtstreuende Medium einzuführen hat, um die geforderte Änderung der Konstante L zu erhalten. Weitere Untersuchungen müssen diese Frage beantworten.

1) G. G. Stokes und Channon, Renwick and Storr l. c.

§ 2. Zwei spezielle Fälle. Bevor wir zum weiteren übergehen, wollen wir zwei spezielle Fälle der von uns gesetzten Aufgabe untersuchen.

1. Betrachten wir ein Medium, dessen Teilchen das Licht nicht reflektieren, sondern nur absorbieren¹⁾. In unseren Bezeichnungen entspricht es der Forderung $k_1 = 0$, und $k_2 > 0$.

Dabei ist

$$\begin{aligned} R &= \frac{k_2 - \sqrt{k_2^2 - k_1^2}}{k_1} = \frac{k_2}{k_1} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{k_1^2}{k_2^2}}\right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} + \dots \end{aligned}$$

oder

$$R|_{\substack{k_1=0 \\ k_2>0}} = 0.$$

Folglich ist der Reflexionskoeffizient einer Schicht von beliebiger Dicke gleich Null

$$r = 0.$$

Die Größe L ist bei diesen Annahmen ($k_1 = 0$, $k_2 > 0$) gleich k_2 und der Durchlassungskoeffizient (17) erhält die gewöhnliche Gestalt

$$p = e^{-k_2 x}$$

an, wo k_2 der Absorptionskoeffizient des Mediums ist.

2. Betrachten wir jetzt den Fall, wo das Medium kein Licht absorbiert, d. h. wenn $k_1 = k_2 = k$ ist. In diesem Falle ist, wie man aus den Formeln (11) und (14) sieht, $R = 1$, $L = 0$ und die Größen r und p der Gleichungen (15) und (17) werden unbestimmt. Deswegen müssen wir zur Bestimmung der Funktionen $r(x)$ und $p(x)$ von der Differentialgleichung ausgehen.

Beziehung (6) erhält in diesem Falle eine einfachere Form, weil $p = 1 - r$ ist

$$dr = k(1 - r)^2 dx. \quad (6')$$

Schreibt man Gleichung (6') derart um

$$\frac{dr}{(1 - r)^2} = k dx,$$

so ist sie leicht zu integrieren

$$\frac{1}{1 - r} = kx + C.$$

Aus den Anfangsbedingungen (3) erweist sich, das $C = 1$ ist; demgemäß erhalten wir endgültig ($1 - r = p$)

$$p = \frac{1}{1 + kx} \quad (17')$$

1) Darin ist ein gewisser Widerspruch gegen die Annahme, daß der Lichtstrom nach seinem Durchgange durch eine Schicht von beliebiger Dicke vollkommen zerstreut bleibt. Um den konstanten Charakter der Erscheinung zu erhalten, hat man in diesem Falle keinen zerstreuten Lichtstrom, sondern ein paralleles Lichtbündel anzuwenden.

und folglich

$$r = \frac{kx}{1 + kx} \quad (15')$$

Die erhaltenen Formeln sind von besonderem Interesse, weil sie die Verhältnisse für den Fall feststellen, der das Ideal der Lichttechnik ist, deren Grundbestrebung darin besteht, den Lichtverlust im zerstreuen Glase so stark als möglich herabzudrücken. Deswegen wollen wir auf diesen Fall etwas näher eingehen und die Abhängigkeit r von x in (15') betrachten. Graphisch

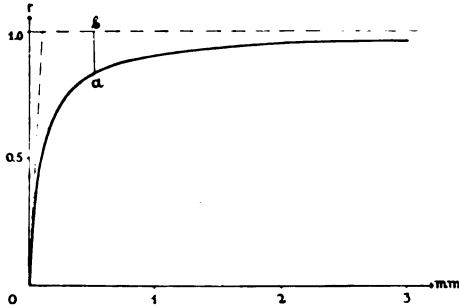


Fig. 2.

dargestellt (Fig. 2) ergibt sie eine gleichschenkelige Hyperbel mit den Asymptoten $y = 1$ und $x = -\frac{1}{k}$. Wächst x bis ins Unendliche, so vergrößert sich r , indem es sich der Asymptote nähert, bis zu Eins, was dem Werte $R = 1$ für diesen Fall entspricht. Im Punkte $x = 0$ besitzt die Hyperbel eine Tangente mit dem Richtungskoeffizienten k .

Der Abstand ab von der Asymptote $y = 1$ bis zur Hyperbel gibt uns in derselben Fig. 2 die Abhängigkeit (17') $\frac{1}{k}$ von x . In Fig. 2 ist $k = 10$.

§ 3. Die das Medium charakterisierenden Konstanten. Wir wollen unsere Aufmerksamkeit wieder dem allgemeinen Falle der Schicht von lichtstreuenden und lichtabsorbierenden Teilchen zuwenden, und etwas näher die von uns im § 1 eingeführten Konstanten k_1 , k_2 , R und L betrachten. Sie sind durch zwei Beziehungen miteinander verbunden

$$L = \sqrt{k_2^2 - k_1^2} \quad (11)$$

und

$$R = \frac{k_2 - \sqrt{k_2^2 - k_1^2}}{k_1} \quad (14)$$

Gibt man willkürliche Werte für je zwei von diesen vier Konstanten, so kann man 1. die entsprechenden Werte für die zwei übrigen bestimmen und 2. aus Formeln (15) und (17) Reflexions- und Durchlässigkeitskoeffizienten einer Schicht aus dem die angegebenen Werte der zwei Konstanten besitzenden Material theoretisch be-

rechnen. Auf diese Weise bestimmen je zwei von den vier eingeführten Größen die Eigenschaften eines gewissen lichtstreuenden Mediums. D. h. zwei beliebige von ihnen können als Grundlage der Klassifikation angenommen werden. Wählt man diese zugrunde liegenden klassifizierenden Konstanten nach dem Prinzip der Anschaulichkeit und Bequemlichkeit, so hat man die Größen R und k_1 als solche festzusetzen.

Die Größe R ist, wie wir sahen, der Reflexionskoeffizient einer unendlich dicken Schicht des gegebenen Mediums, d. h. diese Größe stellt den Grenzwert dar, dem der Wert von r , der Reflexionskoeffizient zustrebt, wenn die Schichtdicke wächst. Je weniger sich dieser Grenzwert von Eins unterscheidet, desto kleiner ist die Absorption des Mediums, weil die Differenz $1 - R$ jenen Teil des Lichtstromes ergibt, der von einer unendlich dicken Schicht absorbiert wird. Jede Schicht von endlicher Dicke absorbiert weniger.

Die Größe k_1 bestimmt, der Beziehung (4) entsprechend

$$r(dx) = k_1 dx \quad (4)$$

den Reflexionskoeffizienten einer unendlich dünnen Schicht. Je größer der Wert von k_1 ist, desto schneller wächst der Reflexionskoeffizient einer dünnen Schicht mit der Vergrößerung ihrer Dicke. Während die Größe R eine dimensionslose ist (der Reflexionskoeffizient), hat die Größe k_1 die Dimension $[Länge]^{-1}$. Bei allen weiteren Beispielen wollen wir als Längeneinheit das Millimeter annehmen, da letzteres eine Einheit ist, die am meisten für die Messung der Dicke von praktisch angewandten lichtstreuenden Schichten paßt.

Stellen wir graphisch die Abhängigkeit (15) r von x dar (Fig. 3), so erhalten wir eine Kurve, die ihrer Form nach an die Hyperbel aus dem § 2 erinnert. Wächst x von Null an, so steigt die

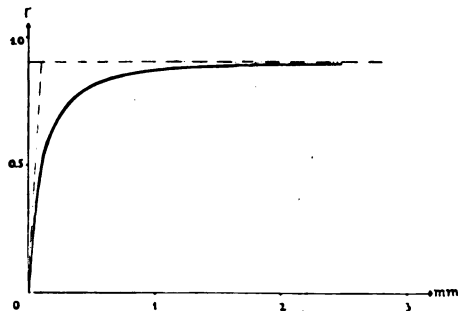


Fig. 3.

Kurve anfangs fast geradlinig, indem sie im Punkte $x = 0$ eine Tangente mit dem Richtungskoeffizienten k_1 hat. In Fig. 3 ist $k_1 = 10$. Nimmt x weiter zu, so steigt die Kurve immer

langsamer, sich im weiteren der Gerade $y = R$ asymptotisch nähernd, die immer niedriger als die Gerade $y = 1$ liegt. In Fig. 3 ist $R = 0,9$.

Durch diese zwei Größen R und k_1 werden die Kurve $r(x)$ und die Eigenschaften des entsprechenden Mediums im diffusen Lichte vollkommen eindeutig bestimmt.

§ 4. Experimentelle Prüfung. Die experimentelle Prüfung der oben entwickelten Theorie bestand in der Bestimmung von Größen R und k_1 für verschiedene Medien. Hierzu wurden einige Sorten von weißem Papier und von weißen Stoffen benutzt. Nur diese Materialien, von allen, die zur Verfügung des Verfassers standen, konnte man als flache Schichten von lichtstreuenden Teilchen in Luft betrachten.

Es wurde als Quelle von vollkommen zerstreutem Lichte die Wandöffnung A in der Ulbrichtschen Kugel benutzt (Fig. 4), die, so viel wir

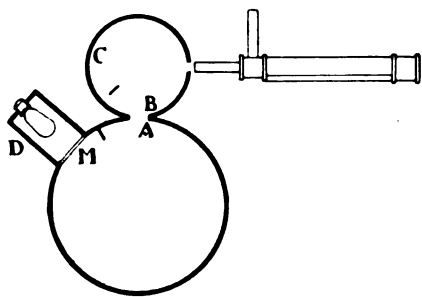


Fig. 4.

wissen, die beste Annäherung an eine nach dem Lambertischen Gesetze ausstrahlende Fläche gibt (den absolut schwarzen Körper und die Oberfläche von glühendem Metall ausgenommen). Auf den kreisförmigen Ausschnitt A wurden eine (oder mehrere) Schichten von lichtstreuendem Material — Papier oder Stoff — gelegt und die zweite Kugel, die als Integrator des durch die Schicht durchgelassenen Lichtstromes diente, auf die erste Kugel gestellt so, daß die Öffnung B an der Öffnung A lag. Als Lichtquelle für das ganze System wurde eine sich im Zylinder D befindende elektrische Glühlampe verwendet, die ihr Licht durch das Milchglas M in die untere Kugel sandte. Es wurde das Milchglas M gegen den Ausschnitt A , sowie der durch den Photometer sichtbare Teil C der Wand der oberen Kugel gegen die Öffnung B abgeblendet.

Bestimmte man mit Hilfe eines Photometers (Tubusphotometer der Firma Franz Schmidt & Haensch) das Helligkeitsverhältnis des Teiles C der oberen Kugel in zwei Fällen, 1. wo die Öffnung zwischen den Kugeln mit der zu untersuchenden Schicht bedeckt war, und 2. wo die Öffnung frei blieb, so konnte man die Durch-

lässigkeit der zu untersuchenden Schicht berechnen¹⁾.

Hat man die Durchlässigkeit p_m einer gewissen Zahl m von Papier- oder Stoffschichten festgestellt, so erhält man die Möglichkeit folgende Gleichung

$$p_m = (1 - R^2) \frac{e^{-Lmx}}{1 - R^2 e^{-2Lmx}} \quad (18)$$

nach (17) zu bilden, wo x die Dicke einer Schicht ist. Bestimmt man weiter die Durchlässigkeit p_n von einer anderen Schichtenzahl n , so kann man eine andere Relation von derselben Art finden.

$$p_n = (1 - R^2) \frac{e^{-Lnx}}{1 - R^2 e^{-2Lnx}} \quad (19)$$

Die Verhältnisse (18) und (19) bilden ein System von zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten R und L , die hieraus bestimmt werden können. Nachdem man die Werte für R und L gefunden hat, ist es nicht schwer, die Größe k_1 nach (11) und (14) zu erhalten. Da jedoch das System (18) und (19) nur durch ein sukzessives Näherungsverfahren gelöst werden kann, so ist es in der Praxis bequemer, etwas anders zu verfahren.

Auf Grund der gemessenen Durchlässigkeiten für die einfachen Vielfachen der Schichtenzahlen m und n (1:2 und 1:3) ist es nicht schwer den Wert des Reflexionskoeffizienten r_m zu bestimmen. Tatsächlich: über sich aus den Gleichungen (1) und (2) leicht folgende Verhältnisse für eine Reihe von gleichen Schichten

$$r_m^2 = 1 - \frac{p_m^2}{p_{2m}} \quad (20)$$

das die Abhängigkeit r_m von p_m und p_{2m} gibt, und

$$r_m^2 = 1 + \frac{p_m^2}{2} - \sqrt{p_m^2 + \frac{p_m^4}{4} + \frac{p_{3m}^3}{p_{3m}}} \quad (21)$$

das dieselbe von p_m und p_{3m} liefert.

Hat man r_m in dieser Weise berechnet und kennt man die Größe p_m (aus den Messungen), so erhält man die Konstante

$$\frac{1 + r_m^2 - p_m^2}{2 r_m} = \frac{k_2}{k_1} = C$$

und hieraus bestimmt man R nach der Formel

$$R = C - \sqrt{C^2 - 1}, \quad (22)$$

indem man berücksichtigt, daß $C = \frac{1 + R^2}{2R}$ ist.

Mit Hilfe des bereits erhaltenen Wertes der Größe R kann man jetzt die Konstante k_1 finden.

1) Siehe M. Gurevič, Licht und Lampe, 18, 1427, 1929.

Ausdruck (15) gibt uns

e^{-2Lx} = \frac{1 - r/R}{1 - rR}. \tag{23}

Da jedoch

-2Lx = -2x \sqrt{k_2^2 - k_1^2} = -2k_1x \sqrt{C^2 - 1}

ist, so kann man die Gleichung (23) in folgender Form umschreiben

k_1x = \frac{1}{2 \sqrt{C^2 - 1}} \lg \frac{1 - rR}{1 - r/R}. \tag{24}

Die Verhältnisse (22) und (24) geben die praktisch bequemste Methode für die Berechnung der Größen R und k_1. Da (24) das Produkt von k_1 mit der Schichtdicke x ergibt, so kann offenbar eine beliebige Änderung von k_1 durch die umgekehrte Änderung der Dicke x bei den konstanten Koeffizienten r und p kompensiert werden (ganz analog der Größe L, s. oben).

Tab. I gibt eine Zusammenfassung der Messungsergebnisse von feinem Seidenpapier an.

Tabelle I.

Seidenpapier. Eine Schicht von 0,03 mm Dicke.

Gemessene Durchlässigkeitskoeffizienten	Zahlen m und n	Berechnete Größen		
		Reflexionskoeffizienten	R	k_1
p_1 = 0,427_5	1 2	0,541	0,848	42,9
p_2 = 0,264_0	1	0,548	0,821	42,2
p_3 = 0,179_3	3	0,751	0,812	41,1
p_4 = 0,131_3	2 4	0,685 0,774		
Mittelwert			0,827	42,1
Mittelabweichung			0,014	0,6

In der ersten Spalte sind die gemessenen Werte der Durchlassungskoeffizienten¹⁾ von einer, zwei, drei und vier Schichten angegeben. In der zweiten Spalte ist die Anzahl der m und n-Schichten angeführt, deren Durchlassungskoeffizienten als Grundlage der Berechnung der in letzter Spalte verzeichneten Größen angenommen sind. Diese letzte Spalte gibt uns die berechneten Größen der Reflexionskoeffizienten, die den Schichtenzahlen m und n entsprechen an, und die hieraus nach den Formeln (22) und (24) bestimmten Werte der Größen R und k_1. Diese letztere ist in 1/mm gegeben. Die Größen R und k_1, die aus verschiedenen Kombinationen der gemessenen Durchlassungen p_m und p_n berechnet

sind, müssen gleich sein. Tatsächlich weichen die erhaltenen Werte, wie es aus der Tabelle ersichtlich ist, voneinander sehr wenig ab, und die Mittelabweichung vom Mittelwert soll als eine nicht über die Grenzen eines möglichen Fehlers hinausgehende anerkannt sein. Der Fehler kann hier nicht nur wegen der ungenauen Bestimmung der Durchlässigkeitskoeffizienten p_m und p_n, sondern auch wegen der Verschiedenartigkeit des Materials entstehen.

Der relative Fehler der Berechnung von R, von denen der Bestimmung von p_1 und p_2 (oder im allgemeinen von p_m und p_{2m}) abhängig, ergibt sich aus der folgenden Formel

\frac{dR}{R} = \frac{p_1^2}{2r_1 \sqrt{C^2 - 1}} \left[\left(\frac{1 - r_1^2 - p_1^2}{p_2 r_1^2} - 2 \right) \frac{dp_1}{p_1} + \frac{1 - r_1^2 - p_1^2}{2p_2 r_1^2} \frac{dp_2}{p_2} \right]. \tag{25}

Nehmen wir an, daß die gemessenen Durchlässigkeiten mit der Genauigkeit bis auf 1 Proz. bestimmt sind, so steigt der Berechnungsfehler für die Größe R in dem angeführten Falle des Seidenpapiers bis zu 6—7 Proz. Gleichzeitig bildet die Mittelabweichung vom Mittelwert für die drei erhaltenen Zahlen nur 1,5 Proz., was nicht nur die dargelegte Theorie bestätigt, sondern noch von der großen Genauigkeit der Durchlässigkeitsbestimmung zeugt.

Die Tab. II und III geben eben solche Zusammenfassungen für zweierlei an verschiedenen Tagen gemessene Bogen von dichtem Schreibpapier. Das Material ist hier ebenso wie in der Tab. I geordnet. Die kleinen Werte der Mittelabweichung wie für die Größe R, so auch für die Größe k_1 sind bemerkenswert. Wahrscheinlich hat man es einem glücklichen Zufall und der geringen Zahl von einzelnen Werten (nur drei) zuzuschreiben.

Tabelle II.

Schreibpapier. Eine Schicht von 0,075 mm Dicke.

Gemessene Durchlässigkeitskoeffizienten	Zahlen m und n	Berechnete Größen		
		Reflexionskoeffizienten	R	k_1
p_1 = 0,184_1	1 2	0,790 0,862	0,894	55,2
p_2 = 0,090_30	1	0,787	0,887	54,8
p_3 = 0,050_4	3	0,877	0,887	53,9
p_4 = 0,030_60	2 4	0,857 0,883		
Mittelwert			0,889	54,6
Mittelabweichung			0,003	0,5

1) Alle erforderlichen Korrekturen sind bereits eingeführt.

Tabelle III.

Schreibpapier. Eine Schicht von 0,075 mm Dicke.
(Ein anderer Bogen am anderen Tage.)

Gemessene Durchlässigkeitskoeffizienten	Zahlen m und n	Berechnete Größen		
		Reflexionskoeffizienten	R	k_1
$p_1 = 0,190_1$	1 2	0,779 0,851	0,881	52,5
$p_2 = 0,0920_0$	1	0,778	0,878	52,4
$p_3 = 0,0514_3$	3	0,869		
$p_4 = 0,0302_2$	2 4	0,848 0,874	0,878	52,0
Mittelwert			0,879	52,3
Mittelabweichung			0,001	0,2

Die Tab. IV, V und VI geben derartige Zusammenfassungen der Ergebnisse für drei untersuchte Sorten von weißem Stoff: Tüll, feines weißes Gewebe und feines Seidenzeug (Crêpe-de-Chine) an. Im letzten Falle wurden noch zusätzlich Durchlassungen von 6 und 8 Schichten gemessen. Auf diese Weise konnte man nicht nur drei Werte für R und k_1 , sondern sechs erhalten. Die Mittelabweichung beträgt jedoch auch in diesem Falle nur bis zu 2—3 Proz., was als eine gute Übereinstimmung anerkannt werden kann. Denn wenn man in diesem Falle in der Formel (25) $\frac{dp_1}{p_1} = \frac{dp_2}{p_2} = 0,01 = 1$ Proz. setzt, so erhält man die Größe $\frac{dR}{R} = 0,1 = 10$ Proz.

Tabelle IV.

Tüll. Eine Schicht von 0,385 mm Dicke.

Gemessene Durchlässigkeitskoeffizienten	Zahlen m und n	Berechnete Größen		
		Reflexionskoeffizienten	R	k_1
$p_1 = 0,702_0$	1 2	0,283 0,435	0,759	1,04
$p_2 = 0,535_5$	1	0,271	0,688	1,00
$p_3 = 0,421_0$	3	0,503		
$p_4 = 0,349_0$	2 4	0,422 0,568	0,718	1,02
Mittelwert			0,722	1,02
Mittelabweichung			0,025	0,02

Tabelle V.

Feines weißes Gewebe.
Eine Schicht von 0,153 mm Dicke.

Gemessene Durchlässigkeitskoeffizienten	Zahlen m und n	Berechnete Größen		
		Reflexionskoeffizienten	R	k_1
$p_1 = 0,610_0$	1 2	0,376 0,539	0,809	4,02
$p_2 = 0,433_5$	1	0,368	0,761	3,92
$p_3 = 0,325_5$	3	0,611		
$p_4 = 0,260_0$	2 4	0,526 0,663	0,769	3,90
Mittelwert			0,780	3,95
Mittelabweichung			0,020	0,05

Tabelle VI.

Feines Seidenzeug (Crêpe de Chine).
Eine Schicht von 0,109 mm Dicke.

Gemessene Durchlässigkeitskoeffizienten	Zahlen m und n	Berechnete Größen		
		Reflexionskoeffizienten	R	k_1
$p_1 = 0,665_0$	1 2	0,318 0,474	0,764	4,38
$p_2 = 0,492_0$	1 3	0,321 0,571	0,784	4,42
$p_3 = 0,387_2$	2 4	0,481 0,632	0,796	4,38
$p_4 = 0,314_7$	2 6	0,473 0,685	0,760	4,37
$p_5 = 0,216_9$	3 6	0,556 0,677	0,748	4,28
$p_6 = 0,152_2$	4 8	0,591 0,682	0,712	4,08
Mittelwert			0,760	4,32
Mittelabweichung			0,020	0,10

In den angeführten Tabellen ist der Unterschied der Werte von k_1 für verschiedene Medien besonders bemerkenswert. Während die Größe R sich in engen Grenzen — von 0,72 bis 0,89 — bewegt, ändert sich die Größe k_1 sehr stark — von 1 bis 50. Dieser Umstand gibt uns Veranlassung anzunehmen, daß die Größe k_1 als ein sehr empfindliches Kriterium für die Eigenschaften des lichtstreuenden Materials dienen kann.

Die Charakterverschiedenheit des Materials, die mit verschiedenen Werten von k_1 verbunden ist, ist besonders anschaulich aus Fig. 5 ersichtlich, in der die Änderung des Reflexionskoeffi-

zienten mit der Schichtdicke für zwei Medien dargestellt ist. Das eine Medium ist Tüll (Tab. IV, $k_1 = 1,02$, $R = 0,722$), das andere Seidenpapier (Tab. I, $k_1 = 42,1$, $R = 0,827$). Die erste Kurve

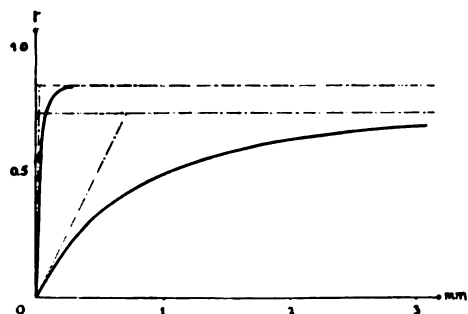


Fig. 5.

steigt sehr langsam an, und im Bereich der Figur gelangt sie noch nicht zu ihrem Maximum, die zweite aber steigt fast senkrecht hinauf, und schon in der Schicht 0,3 mm unterscheidet sich r praktisch nicht von R .

§ 5. Graphische Methode. Die durch die Formeln (22) und (24) gegebene Methode der analytischen Bestimmung der Konstanten R und k_1 kann für praktische Zwecke nicht als genügend einfach anerkannt werden. Deswegen schlägt der Verfasser eine graphische Methode vor, die beinahe alle Berechnungen unnötig macht und doch genügend genaue Ergebnisse gibt¹⁾.

Die Idee dieser Methode ist folgende. Trägt man den Reflexionskoeffizienten auf der Abszissenachse und den Durchlässigkeitskoeffizienten auf der Ordinate nach, so müssen die für alle denkbaren Kombinationen dieser zwei Koeffizienten bestimmten Punkte innerhalb (oder an den Seiten) eines rechtwinkligen Dreiecks liegen, dessen Katheten längs den Koordinatenachsen gerichtet und gleich 1 sind. Die Festsetzung der Reflexions- und Durchlässigkeitskoeffizienten einer gewissen Schicht bestimmt den Punkt innerhalb (oder an den Seiten) des Dreiecks und stellt dabei aus den Gleichungen (22) und (24) die Konstante R und das Produkt $k_1 x$ für die gegebene Schicht fest. D. h. die Lage des Punktes innerhalb des Dreiecks bestimmt die Größen R und $k_1 x$. Es sind also alle an der Hypotenuse liegenden Punkte den das Licht nicht absorbierenden Schichten entspre-

chend ($r + p = 1$), demgemäß ist für sie alle $R = 1$.

Man kann in der Fläche unseres Dreiecks geometrische Orte der Punkte finden, denen die Schichten mit gleichen Größen von R , aber verschiedenen von $k_1 x$ entsprechen. Diese geometrischen Orte bilden eine Kurvenschar, $R = \text{konst.}$, die vom oberen Punkte des Dreiecks ausgehend zu seiner unteren Kathete gelangen. (Dabei hat man auf dieser Kathete immer $R = r$). In Fig. 6 ist eine Reihe von diesen Kurven aufgetragen, die $R = 0,1; 0,2; 0,3$ usw. entsprechen.

Man kann auch geometrische Orte der Punkte finden, die gleichen Werten des Produktes $k_1 x$, aber verschiedenen Werten von R entsprechen. Das ist die zweite Kurvenschar, $k_1 x = \text{konst.}$, die aus dem Scheitel des rechten Winkels auf die Hypotenuse zugehen. In Fig. 6 ist eine Reihe von diesen Kurven für $k_1 x = 0,1; 0,2; 0,3$ usw. aufgetragen.

Die beiden aufgetragenen Kurvenscharen bilden innerhalb des Dreiecks ein Netz, das die Möglichkeit gibt, die Größen R und $k_1 x$ für jeden beliebigen Punkt nach seiner Lage innerhalb des Dreiecks zu bestimmen. Da die Schichtdicke

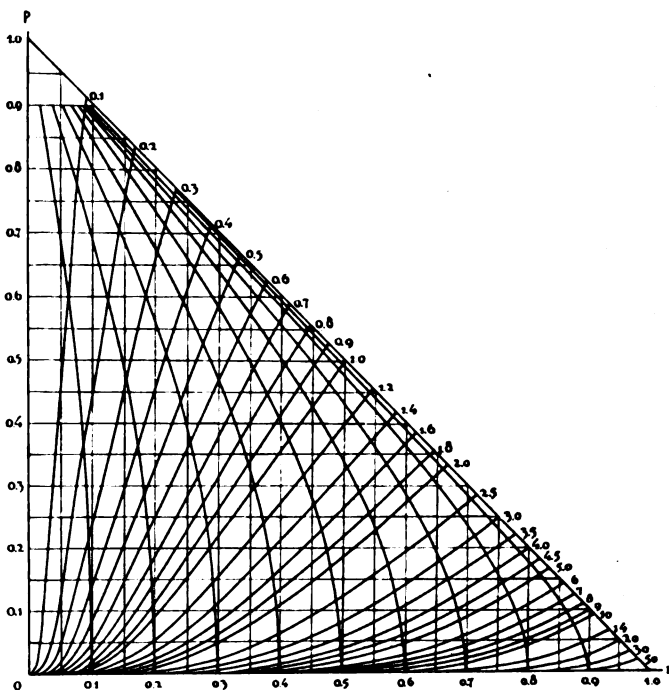


Fig. 6.

x sich immer messen läßt, so ist der Wert von k_1 leicht zu finden.

Einige Schwierigkeiten können bei der Bestimmung von R in den Fällen vorkommen, wo R sich von 1 wenig unterscheidet, weil in dem zur Hypotenuse nahen Gebiet sich die Kurven

1) Die erste Andeutung der Möglichkeit einer Darstellung von solcher Form war von A. A. Gerschun gemacht.

Tabelle VII.

Die Werte der Konstante R .

C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,000	1,0000	0,9860	0,9802	0,9758	0,9721	0,9589	0,9660	0,9633	0,9608	0,9585
1,00	1,0000	0,9563	0,9387	0,9255	0,9145	0,9049	0,8963	0,8885	0,8813	0,8745
1,01	0,8682	0,8623	0,8566	0,8512	0,8461	0,8412	0,8364	0,8318	0,8274	0,8231
1,02	0,8190	0,8150	0,8111	0,8073	0,8036	0,8000	0,7965	0,7931	0,7897	0,7864
1,03	0,7832	0,7801	0,7770	0,7740	0,7710	0,7681	0,7653	0,7625	0,7597	0,7570
1,04	0,7543	0,7517	0,7491	0,7466	0,7441	0,7416	0,7392	0,7368	0,7345	0,7321
1,05	0,7298	0,7276	0,7254	0,7231	0,7210	0,7188	0,7167	0,7146	0,7125	0,7105
1,06	0,7084	0,7064	0,7045	0,7024	0,7006	0,6987	0,6967	0,6949	0,6930	0,6911
1,07	0,6894	0,6876	0,6857	0,6840	0,6822	0,6805	0,6787	0,6771	0,6754	0,6737
1,08	0,6721	0,6704	0,6689	0,6672	0,6656	0,6640	0,6624	0,6609	0,6594	0,6579
1,09	0,6563	0,6548	0,6532	0,6519	0,6503	0,6489	0,6474	0,6460	0,6446	0,6431

R = konst. sehr ungleichmäßig verteilen. In diesem Falle kann man sich der Beziehung (22) bedienen, oder der nach ihr gebildeten Tab. VII, in der die Werte von R , von der Konstante C abhängig, angegeben sind. Gerät also der von den Koordinaten r und p bestimmte Punkt in ein Gebiet so nahe der Hypotenuse, daß die Bestimmung von R beschwerlich wird, so hat man $C = \frac{1 + r^2 - p^2}{2r}$ zu berechnen und R nach der Tab. VII zu finden.

Die Möglichkeiten graphischer Darstellung beschränken sich jedoch nicht darauf, die Methode der Bestimmung der Größen R und k_1 zu vereinfachen. Sie kann auch bei der Auflösung einer Reihe von praktischen Aufgaben von Nutzen sein. Nehmen wir an, daß nachdem wir die Reflexions- und Durchlassungskoeffizienten festgesetzt haben, wir dieselben Koeffizienten für dasselbe Medium, aber mit einer anderen Schichtdicke finden wollen. Es ist offenbar, daß mit der Änderung der Schichtdicke x von beiden Größen R und $k_1 x$ nur die zweite und hierbei proportional der Größe x wechseln wird. Folglich hat man für die Bestimmung der Reflexions- und Durchlassungskoeffizienten einer verdreifachten Schicht die Koordinaten jenes Punktes festzustellen, der dem vorigen Werte von R und dem dreifachen Werte von $k_1 x$ entspricht.

Ebenso einfach kann mit Hilfe der graphischen Darstellung auch die umgekehrte Aufgabe gelöst werden. Nehmen wir wieder die Reflexions- und Durchlassungskoeffizienten einer beliebigen Schicht als bekannt an (der erste Punkt). Wir wollen jene Schichtdicke dieser Substanz finden, die uns einen vorgeschriebenen Durchlassungskoeffizienten angeben würde. Ganz analog mit dem ersten Falle suchen wir den Punkt, in dem jene Kurve aus der Schar R = konst., auf welcher der erste Punkt liegt, die dem vorgeschriebenen Durchlassungswerte entsprechende Linie p = konst. schneidet (der zweite Punkt). Die Be-

ziehung zwischen den Werten $k_1 x$ für den ersten und zweiten Punkt ergibt, wievielfach man die Schichtdicke zu ändern hat, um den erforderlichen Wert der Durchlassungskoeffizienten zu erhalten.

§ 6. Schluß. Auf diese Weise sehen wir, daß die dargelegte Theorie die Möglichkeit gibt, Konstanten R und k_1 für eine beliebige Schicht von lichtstreuenden Teilchen im Vakuum zu bestimmen.

Der Verfasser beabsichtigt in der nächsten Zeit die Anwendung der oben beschriebenen Methode auf den Fall der Milch- und Opalgläser zu erweitern¹⁾.

Die Möglichkeit der Bestimmung von das gegebene Medium charakterisierenden Größen R und k_1 löst eigentlich die Aufgabe der Klassifikation. In dem von uns betrachteten Falle der Schicht von lichtstreuenden Teilchen gibt die vorgeschlagene Klassifikation die Möglichkeit einer einfachen Lösung (die graphische Methode) einer Reihe von Aufgaben, in denen es sich um die Reflexion und Durchlassung des diffusen Lichtes handelt.

Es können jedoch leicht jene Fragen aufkommen, die mit der Erscheinung der Lichtzerstreuung verbunden und für deren Beantwortung die Größen R und k_1 nicht genügend sind. Eine Reihe von solchen Aufgaben steht im Zusammenhang mit Fragen über die Zerstreuung eines parallelen Lichtbündels, über die Eigenschaften der matten Gläser usw. Die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen diesen Erscheinungen und den Größen R und k_1 kann als ein Thema für weitere und spezielle Untersuchungen dienen.

Heutzutage kann jedoch der Mangel an entsprechenden Angaben nicht als Hindernis für die

1) Einige Angaben sind bereits erhalten, die diese Voraussetzung bestätigen. In diesem Falle hat man besonders Brechung und Reflexion der Strahlen an der Trennfläche zwischen zwei Medien in Rechnung zu ziehen.

Anwendung der dargelegten Theorie bei der Klassifikation der lichtstreuenden Medien nach den Größen R und k_1 betrachtet werden. Diese nach den Eigenschaften einer Substanz in diffussem Lichte gebildete Klassifikation kann, wie uns scheint, auf eine bestimmte Stellung in der Lichttechnik rechnen, da diese unter dem Mangel an einem rationellen Klassifikationssystem und an Kenntnissen der Eigenschaften der lichtstreuenden Medien offenbar leidet.

Zum Schluß halte ich es für meine Pflicht, das stets aufmerksame Interesse von Herrn Prof. S. O. Maisel, Vorstand des photometrischen Laboratoriums des Optischen Instituts, an meiner Arbeit zu betonen und hierbei ihm meinen innigsten Dank dafür auszudrücken.

Literatur.

- Bouger, *Traite d'optique*. Paris 1760.
 Furier, *Ann. de chim. et phys.* **4**, 128, 1817.
 E. Lommel, *W. A.* **10**, 449, 631, 1880.
 W. Möller, *W. A.* **24**, 266, 1885.
 E. Lommel, *München Ber.* **17**, 95, 1887.
 Seeliger, *Sitz. Akad. Münch.* **18**, 201, 1888.
 J. B. Messerschmidt, *W. A.* **34**, 867, 1888.
 O. Chwolson, *Repert. der Phys.* **26**, 364, 385, 1890.
 Chr. Wiener, *W. A.* **47**, 638, 1892.
 W. E. Sumpner, *Phil. Mag.* **35**, 81, 1893.
 H. Wright, *Ann. der Phys.* (4) **1**, 17, 1900.
 F. Thaler, *Ann. der Phys.* **11**, 996, 1903.
 H. von Helmholtz, *Vorlesungen über Theorie der Wärme*, S. 147—152, 1903.
 A. Schuster, *Astrophys. J.* **21**, 1, 1905.
 G. G. Stokes, *Math. and Phys. Papers*. V. 4, 145.
 L. V. King, *Phil. Mag.* **23**, 237, 1912.
 F. Jentzsch, *Ann. der Phys.* **39**, 997, 1912.
 B. Fessenkoff, *C. R.* **158**, 1271, 1914.
 L. Grabowski, *Astrophys. J.* **39**, 299, 1914.
 Report of the Committee on Glare, *Trans. 111. Eng. Soc.* **10**, 353, 1915.
 H. J. Channon, F. F. Renwick and B. V. Storr, *Proc. Roy. Soc. A*, **94**, 222, 1918.
 C. Cheneveau et R. Audubert, *C. R.* **168**, 553, 1919.
 T. K. Chinmayanandam, *Phys. Rev.* **13**, 96, 1919.
 A. H. Taylor, *J.O.S.A.* **4**, 9, 1920.
 A. H. Taylor, *Trans. 111. Eng. Soc.* **15**, 811, 1920.
 C. H. Sharp and W. F. Little, *Trans. 111. Eng. Soc.* **15**, 802, 1920.
 E. Karrer, *J.O.S.A.* **5**, 96, 1921.
 Berry, *J.O.S.A.* **7**, 627, 1923.
 F. Benford, *J.O.S.A.* **7**, 1017, 1923.
 G. Gamburzeff, *J. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Abt.* **56**, 225, 1924.
 M. Luckiesh, *Licht und Lampe* **13**, H. 5, 102, 1924.
 H. Schulz, *Zeitschr. f. Phys.* **31**, 496, 1925.
 G. I. Pokrowsky, *Zeitschr. f. Phys.* **31**, 563, 1925.
 T. Smith, *Trans. Opt. Soc.* **27**, 317, 1925—26.
 H. Schulz, *Glastechn. Ber. H.* **8**, 81, 1926.
 M. Pirani und H. Schönborn, *Licht und Lampe*, **15**, H. 14, 458, 1926.
 V. Fock, *Verh. des Optischen Instituts in Leningrad*, **4**, 34, 1926.
 L. Silberstein, *J.O.S.A.* **15**, 125, 1927.
 W. Dziobek, *Licht und Lampe*, **17**, 121, 1928.
 W. Dziobek, *Zeitschr. f. Phys.* **47**, 307, 1928.
 E. Lax, M. Pirani und H. Schönborn, *Licht und Lampe*, **17**, 173, 209, 1928.

L. Bloch, *Proceed. Intern. Congr. on Illum.* S. 990, 1928.

J. M. Waldram, *Proceed. Intern. Congr. on Illum.* S. 1020, 1928.

Leningrad, Photometrisches Laboratorium des Optischen Staats-Instituts.

(Eingegangen 14. April 1930.)

Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter Schwingungen.

Von Heinrich Löwy.

In seiner unter obigem Titel veröffentlichten Abhandlung¹⁾ beschreibt K. Niemeyer eine, wie er meint, neue Methode zur Messung von Kapazitätsänderungen. Der Grundgedanke dieser Methode besteht darin, die zu messende Kapazität in den Schwingungskreis eines Röhrengenerators zu legen und ihre Änderung aus der damit verbundenen Änderung des Schwingungszustandes zu bestimmen. Es ist dem Verfasser entgangen, daß eben dies der Grundgedanke der Methode ist, die ich im Jahre 1924 gelegentlich der Deutschlandfahrt des Zeppelin-Luftschiffes Z. R. III. zur Messung der Bodendistanz angewandt und in dieser Zeitschrift²⁾ beschrieben habe. Das Neue an der Arbeit Niemeyers sehe ich darin, daß er auf dem von mir angegebenen Prinzip eine Meßmethode ausgearbeitet hat, welche die Bestimmung von Kapazitätsänderungen der Größenordnung 10^{-5} cm erlaubt. Er erreicht diese hohe Empfindlichkeit dadurch, daß er an Stelle des Hochfrequenzstroms den Anodengleichstrom beobachtet.

Einen anderen, weiter führenden Weg zur Erhöhung der Empfindlichkeit habe ich in der zitierten Abhandlung angegeben: Man verlegt den Schwingungsvorgang aus dem reversiblen ins irreversible Gebiet und bestimmt die Ansprung- und Abreißstellen. Theoretisch, d. h. nach der Selbsterregungsformel müßte sich hierbei die Empfindlichkeit unbegrenzt steigern lassen. Die praktische Grenze liegt dort, wo auch die elementare Theorie des Röhrensenders die Grenze ihrer Gültigkeit hat: wo nämlich infolge der Schwankungen der Elektronenemission der innere Widerstand der Röhre nicht mehr als konstant angesehen werden kann.

1) K. Niemeyer, diese Zeitschr. **31**, 451, 1930.

2) H. Löwy, diese Zeitschr. **26**, 664, 1925.

(Eingegangen 1. Juni 1930.)

Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter elektrischer Schwingungen.

Von K. Niemeyer.

Zu der vorstehenden Bemerkung von H. Löwy stehe ich nicht an zu sagen, daß mir seine Arbeit entgangen ist, offenbar weil sie im Rahmen einer Artikelreihe „Eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinnern“ erschienen ist; sie fehlt auch in der sonst so eingehenden Zusammenstellung von Blüh¹⁾.

1) Blüh, diese Zeitschrift 27, 226, 1926.

Das Wesentliche an der von mir angegebenen Methode ist gerade die Verlegung der Beobachtung in den Anodenkreis. Nur dadurch ist es möglich, in einer recht einfachen Schaltung mit objektiver Ablesung die hohe Empfindlichkeit zu erreichen, die bis dahin fast allein den Schwebungsmethoden zu eigen war. Und dieses ist ausdrücklich als Ziel meiner Arbeit bezeichnet.

(Eingegangen 7. Juli 1930.)

Resonanzmethoden für die Bestimmung der Gravitationskonstanten G .

Von Jakob Kunz.

In einer Mitteilung in „Nature“, Vol. 41 S. 256, 1890, schlug Jolly eine Resonanzmethode für die Bestimmung der Konstanten G vor mittels eines Gravitationspendels. In den folgenden Zeilen wünsche ich zwei neue Resonanzmethoden vorzulegen, die eine mit einer Torsionswaage, die andere mit einem Doppelpendel.

Zwei schwere kugelförmige festverbundene Massen m_2 können einfache harmonische Schwingungen ausführen in einer horizontalen Ebene um die Richtung OP der Fig. 1. Zwei leichte durch einen leichten Stab verbundene Kugeln sind an einem vertikalen Draht oder Quarzfaden, aufgehängt, der für die Reflexion eines Lichtstrahles einen Spiegel trägt. Alle vier Kugeln sind im Ruhezustande in der Linie OP . Wenn jetzt die äußeren schweren Kugeln in Schwingung versetzt werden, so fangen allmählich auch die inneren leichten Kugeln in einer horizontalen Ebene zu schwingen an. In einem gegebenen Momente seien die Koordinaten von m_2 gleich x_2 und y_2 , diejenigen von m_1 gleich x_1 und y_1 ; der Winkel zwischen der Verbindungslinie von m_1 und m_2 und der Tangente des Kreises in m_1 sei γ_1 , ein entsprechender in der Fig. 1 eingetragener Winkel sei γ_2 , die Ablenkungswinkel seien α und β , die entsprechenden Bögen am inneren und äußeren Kreise seien s_1 und s_2 .

Die Anziehungskräfte sind dann:

$$F_1 = G \frac{m_1 m_2}{r_1^2} \quad \text{und} \quad F_2 = G \frac{m_1 m_2}{r_2^2}.$$

Das die beiden inneren Kugeln angreifende Kraftmoment $N = 2 R_1 F_1$, wo

$$F_1 = G \frac{m_1 m_2}{r_1^2} \cos \gamma_1 - G \frac{m_1 m_2}{r_2^2} \cos \gamma_2.$$

Indem wir die geometrischen Beziehungen der Fig. 1 gebrauchen, und $R_2 \beta = s_2 = A_2 \sin \omega_2 t$

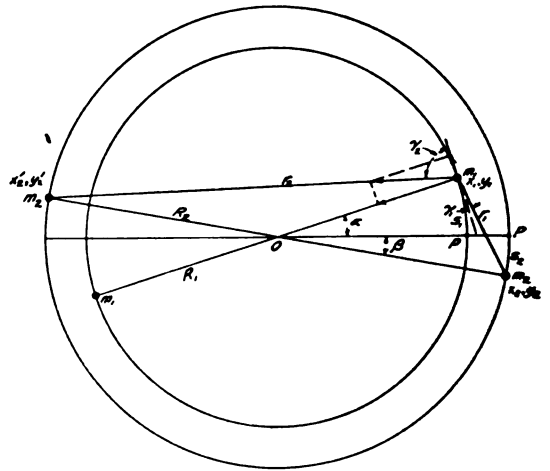


Fig. 1.

setzen, wo A_2 die Amplitude der Schwingungen der schweren Kugeln, ω_2 ihre Frequenz in 2π Sekunden bedeuten, so erhalten wir:

$$N = \frac{2 R_1 G m_1 m_2 \left[\sin \alpha \left\{ R_2 \cos \left(\frac{A_2}{R_2} \sin \omega_2 t \right) - R_1 \cos \alpha \right\} + \cos \alpha \left\{ R_2 \sin \left(\frac{A_2}{R_2} \sin \omega_2 t \right) - R_1 \sin \alpha \right\} \right]}{[R_1^2 + R_2^2 - 2 R_1 R_2 \cos (\alpha + \beta)]^{3/2}} \\ + \frac{2 R_1 G m_1 m_2 \left[\sin \alpha \left\{ R_2 \cos \left(\frac{A_2}{R_2} \sin \omega_2 t \right) + R_1 \cos \alpha \right\} + \cos \alpha \left\{ R_2 \sin \left(\frac{A_2}{R_2} \sin \omega_2 t \right) + R_1 \sin \alpha \right\} \right]}{[R_1^2 + R_2^2 + 2 R_1 R_2 \cos (\alpha + \beta)]^{3/2}}$$

Wenn wir $\frac{A_2}{R_2}$ hinreichend klein wählen, und den Nenner entwickeln, so erhalten wir näherungs-

weise:

$$N = \frac{4 R_1 G m_1 m_2}{(R_1^2 + R_2^2)^{3/2}} A_2 \left\{ \sin \omega_2 t \left[\cos \alpha + 3 \sin 2 \alpha \sin \alpha \frac{R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} \right] + \sin^2 \omega_2 t \left[\frac{3}{2} \sin 2 \alpha \cos \alpha \frac{R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} - \frac{1}{2} \sin \alpha \right] \frac{A_2}{R_2} + \left[\sin \alpha - 3 \sin 2 \alpha \cos \alpha \frac{R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} \right] \frac{R_2}{A_2} \right\} \quad (1)$$

Wir setzen

$$h = \frac{4 R_1 G m_1 m_2 A_2}{(R_1^2 + R_2^2)^{3/2}}.$$

Die Differentialgleichung der Schwingungen der kleinen Kugeln ist wie folgt:

$$I \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + k \frac{d \alpha}{dt} + C \alpha = N, \quad (2)$$

wenn I das Trägheitsmoment des aufgehängten Systems, k den Reibungskoeffizienten, und C die

Torsionskonstante bedeuten. Die Konstanten können immer so gewählt werden, daß die Winkel α klein bleiben, selbst im Falle der Resonanz. Der Faktor von $\sin^2 \omega_2 t$ wird daher eine kleine Größe; in erster Annäherung dürfen wir setzen:

$$\cos \alpha = 1 \text{ und } 3 \sin 2 \alpha \sin \alpha \frac{R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} = 0,$$

und der letzte Summand in der Gleichung (1) ergibt:

$$\left[\sin \alpha - 3 \sin 2 \alpha \cos \alpha \frac{R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} \right] \frac{R_2}{A_2} = \left[\alpha - 6 \alpha \frac{R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} \right] \frac{R_2}{A_2} = \alpha \frac{R_2 R_2^2 - 5 R_1^2}{A_2 R_1^2 + R_2^2}.$$

Die Gleichungen (1) und (2) führen nun zu der folgenden Gleichung:

$$I \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + k \frac{d \alpha}{dt} + \alpha \left[C - \frac{R_2 R_2^2 - 5 R_1^2}{A_2 R_1^2 + R_2^2} \right] = h \sin \omega_2 t \quad (3)$$

oder

$$I \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + k \frac{d \alpha}{dt} + \alpha \bar{C} = h \sin \omega_2 t, \quad (4)$$

d. h. die klassische Gleichung der erzwungenen Schwingungen und der Resonanz. Für den stationären Zustand nehmen wir die folgende Lösung an:

$$\alpha = A_1 \cos(\omega_2 t - \varphi) \quad (5)$$

und

$$\tan \varphi = \frac{I \omega_2^2 - \bar{C}}{k \omega_2}$$

$$A_1 = \frac{h}{I \sqrt{\left(\frac{k \omega_2}{I} \right)^2 + (\omega_0^2 - \omega_2^2)^2}},$$

wenn:

$$\omega_0^2 = \frac{C}{I} - \left(\frac{k}{2I} \right)^2 \text{ oder } \omega_0^2 + b^2 = \frac{C}{I};$$

daher

$$A_1 = \frac{h}{I \sqrt{\left(\frac{k \omega_2}{I} \right)^2 + \left(\frac{C}{I} - b^2 - \omega_2^2 \right)^2}}.$$

Wenn $\frac{C}{I} - b^2 = \omega_2^2$, dann haben wir Resonanz

und die Amplitude A_1 wird gleich

$$A_1 = \frac{h}{k \omega_2} = \frac{4 R_1 G m_1 m_2 A_2}{(R_1^2 + R_2^2)^{3/2} k \omega_2}$$

Daraus ergibt sich:

$$G = \frac{A_1 (R_1^2 + R_2^2)^{3/2} k \omega_2}{4 R_1 m_1 m_2 A_2}$$

k wird bestimmt durch das logarithmische Dekrement δ . $\delta = k T_1 = \frac{k}{\nu_1}$, wo ν_1 die natürliche Frequenz der alleinschwingenden kleinen Kugeln bedeutet.

Wenn wir die Amplitude A_1 der Resonanzschwingungen und die Konstanten der rechten Seite der Gleichung bestimmen, so erhalten wir G in erster Annäherung. G hängt von dem Verhältnis der Amplituden A_1 und A_2 ab, das klein sein muß, damit die Formel gilt. Diese Amplituden aber, selbst wenn klein, können mit großer Genauigkeit gemessen werden, so daß die Methode gute Resultate verspricht. Aber ob sie als Präzisionsmethode genügt, kann erst das Experiment entscheiden. Es ist immerhin notwendig, eine zweite Annäherung zu finden. Dazu setzen wir N der Gleichung (1) in Gleichung (2) ein.

setzen $a = A_1$ wo $(\omega_2 t - \varphi)$ und erhalten

$$\left. \begin{aligned} I \frac{d^2 a}{dt^2} + k \frac{da}{dt} + \bar{C} a &= h \left\{ \sin \omega_2 t \left[\cos (A_1 \cos (\omega_2 t - \varphi)) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 3 \sin (2 A_1 \cos (\omega_2 t - \varphi)) \sin (A_1 \cos (\omega_2 t - \varphi)) \frac{R_2^1}{R_1^2 + R_2^2} \right] \right. \\ &\quad \left. + \sin^2 \omega_2 t \left[\frac{3}{2} \sin (2 A_1 \cos (\omega_2 t - \varphi)) \cos (A_1 \cos (\omega_2 t - \varphi)) \frac{R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2} \sin (A_1 \cos (\omega_2 t - \varphi)) \right] \frac{A_2}{R_2} \right\} = h f(t). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die rechte Seite der Gleichung ist eine periodische Funktion der Zeit, die wir in eine Fouriersche Reihe entwickeln, so daß die letzte Differentialgleichung so geschrieben werden kann:

$$I \frac{d^2 a}{dt^2} + k \frac{da}{dt} + \bar{C} a = \sum_{m=1}^{\infty} c_m \sin (m t + \beta_m) \quad (7)$$

wobei c_m und β_m als bestimmt angesehen werden können. Für den stationären Zustand setzen wir wieder die Lösung an

$$a = \sum A_m \sin (m t + \varphi_m). \quad (8)$$

Indem wir (8) in (7) einsetzen, erhalten wir eine Identität, aus welcher folgt:

$$\left. \begin{aligned} -I A_m m^2 \cos \varphi_m - k A_m m \sin \varphi_m + \bar{C} A_m \cos \varphi_m &= c_m \cos \beta_m \\ -I A_m m^2 \sin \varphi_m + k A_m m \cos \varphi_m + \bar{C} A_m \sin \varphi_m &= c_m \sin \beta_m. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Wir haben noch die Konstanten c_m und β_m in der Fourier-Entwicklung von $f(t)$ der Gleichung (6) zu bestimmen. Die Rechnung, meistens partielle Integrationen, ergibt die folgenden Resultate:

$$\begin{aligned} a_m &= \frac{6}{\pi} \frac{A_1^2 R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} \sin \varphi \cos \varphi \frac{1}{3} \left\{ \frac{2}{3 \omega_2} \sin^3 \omega_2 \pi \times \cos m \pi + (-1)^{m+1} \frac{2}{3} \frac{m^2 \sin \omega_2 \pi}{\omega_2 \omega_2^2 - m^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{3 \omega_2} \cos^2 \omega_2 \pi \sin \omega_2 \pi \cos m \pi + \frac{1}{3} \frac{1}{3 \omega_2^2} \left((-1)^{m+2} \frac{6 \omega_2}{\omega_2^2 - m^2} \sin \omega_2 \pi + \frac{6 \omega_2}{m^2} \sin^3 \omega_2 \pi \cos m \pi \right) \right\} \\ b_m &= \frac{(-1)^m \sin \omega_2 \pi \cdot 2 m}{\pi \omega_2^2 - m^2} + \frac{1}{\pi} \frac{6 A_1^2 R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} \cos^2 \varphi \left\{ -\frac{2}{m} \sin \omega_2 \pi \times \cos^2 \omega_2 \pi \cos m \pi \right. \\ &\quad \left. + \frac{\omega_2}{m} \frac{1}{1 + \frac{3 \omega_2^2}{m^2}} \left[(-1)^{m+1} \frac{6 \omega_2}{\omega_2^2 - m^2} \sin \omega_2 \pi - \frac{6 \omega_2}{m^2} \sin^3 \omega_2 \pi \cos m \pi \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{2 \omega_2}{m} \frac{1}{3 \omega_2^2} \left[\frac{-2 \omega_2}{m^2} \sin^3 \omega_2 \pi \cos m \pi - \frac{2}{3} \left(\frac{\sin (\omega_2 - m) \pi}{\omega_2 - m} + \frac{\sin (\omega_2 + m) \pi}{\omega_2 + m} \right) \right] \right\} \\ &\quad + \frac{6}{\pi} \frac{A_1^2 R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} \sin^2 \varphi \left\{ -\frac{2}{m} \sin^3 \omega_2 \pi \cos m \pi + \frac{3 \omega_2}{m} \left(\frac{\sin (\omega_2 - m) \pi}{\omega_2 - m} + \frac{\sin (\omega_2 + m) \pi}{\omega_2 + m} \right) \right. \\ &\quad \left. + (-1)^{m+1} \frac{6 \omega_2 \sin \omega_2 \pi}{m \omega_2^2 - m^2} \right\} \frac{1}{1 - \frac{9 \omega_2^2}{m^2}} + \frac{1}{\pi} \left(\frac{3 R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} - \frac{1}{2} \right) \frac{A_1 A_2}{R_2} \sin \varphi \frac{1}{1 - \frac{9 \omega_2^2}{m^2}} \left\{ -\frac{2}{m} \sin^3 \omega_2 \pi \right. \\ &\quad \left. + \frac{3 \omega_2}{m} \left(\frac{\sin (\omega_2 - m) \pi}{\omega_2 - m} + \frac{\sin (\omega_2 + m) \pi}{\omega_2 + m} \right) + (-1)^{m+1} \frac{6 \omega_2 \sin \omega_2 \pi}{m \omega_2^2 - m^2} \right\}. \end{aligned}$$

Die Fig. 2 gibt eine Skizze eines Apparates, der in der Durchführung dieses Versuches verwendet werden könnte.

Eine zweite Resonanzmethode ist in der

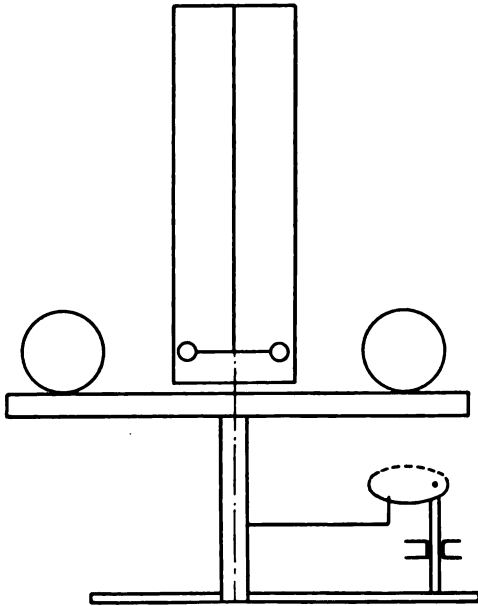


Fig. 2.

Fig. 3 angegeben. Zwei schwere Kugeln von der Masse m_2 führen einfache harmonische Bewegungen aus in horizontaler Richtung um die Ruhe-

lage s , so daß $x_2 = s + A_2 \sin \omega_2 t$. Ein Pendel aus einem leichten Stab von der Länge $2l$ trägt an den Enden zwei beinahe gleiche Kugeln mit den Massen m_1 und m_1' . Dieses Pendel oszilliert mit einer Messerkante um die Achse C . Unter dem Einfluß der Schwingungen der Massen m_2 wird dieses Pendel erzwungene Oszillationen ausführen, welche wieder beträchtliche Amplituden

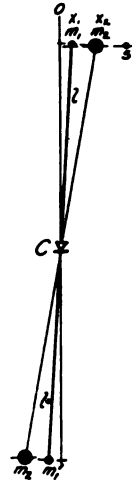


Fig. 3.

annehmen werden im Falle der Resonanz. Die Anziehungskraft zwischen den oberen Kugeln ist gleich

$$F_1 = \frac{G m_1 m_2}{(x_2 - x_1)^2} = \frac{G m_1 m_2}{s^2} \left[1 - \frac{A_2^2}{s^2} \sin^2 \omega_2 t - \frac{2}{s} (A_2 \sin \omega_2 t - x_1) \right].$$

Die Anziehungskraft zwischen den unteren Kugeln ist

$$F_2 = \frac{G m_1' m_2}{s^2} \left[1 - \frac{A_2^2}{s^2} \sin^2 \omega_2 t - \frac{2}{s} (A_2 \sin \omega_2 t - x_1) \right].$$

Wenn wir die sehr schwache Anziehung zwischen den entfernten Kugeln vernachlässigen, erhalten wir das Moment der Kraft $N = l(F_1 + F_2)$. Wir nehmen an, daß die Winkel des Pendels,

selbst im Falle der Resonanz, so gering sind, daß der Sinus gleich dem Winkel wird. Dann erscheint die Differentialgleichung der Schwingung des Pendels in der Form:

$$I \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + k \frac{d \alpha}{dt} + (m_1' - m_1) g l \alpha = N; \text{ b aber } l \alpha = x_1;$$

daher

$$I \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + k \frac{d \alpha}{dt} + g \alpha l (m_1' - m_1) - \frac{2 \alpha l^2}{s^3} G m_2 (m_1 + m_1') \\ = \frac{l G m_2}{s^2} (m_1' + m_1) \left[1 - \frac{2 A_2}{s} \sin \omega_2 t - \frac{A_2^2}{s^2} \sin^2 \omega_2 t \right]$$

oder

$$I \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + k \frac{d \alpha}{dt} + \alpha l \left[g (m_1' - m_1) - \frac{2 l}{s^3} G m_2 (m_1' + m_1) \right] - \frac{l G m_2}{s^2} (m_1 + m_1') = \\ - l G \frac{m_2}{s^3} (m_1 + m_1') \left[2 A_2 \sin \omega_2 t + \frac{A_2^2}{s} \sin^2 \omega_2 t \right].$$

Wir setzen:

$$C = l \left[g(m'_1 - m_1) - \frac{2l}{s^3} G m_2 (m'_1 + m_1) \right]; \quad \gamma = \frac{l G m_2}{s^2} (m_1 + m'_1)$$

vernachlässigen den zweiten Summanden der rechten Seite der vorhergehenden Gleichung und erhalten:

$$\begin{aligned} I \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + k \frac{d \alpha}{dt} + \alpha C - \gamma \\ = \frac{l G m_2}{s^3} (m_1 + m'_1) 2 A_2 \sin \omega_2 t \\ = -h' \sin \omega_2 t, \end{aligned}$$

wo

$$h' = \frac{l G m_2}{s^3} (m_1 + m'_1) 2 A_2.$$

Wir setzen außerdem $\alpha C - \gamma = \beta$ und erhalten:

$$I \frac{d^2 \beta}{dt^2} + k \frac{d \beta}{dt} + C \beta = -C h' \sin \omega_2 t = -h \sin \omega_2 t$$

die klassische Differentialgleichung der erzwungenen Schwingungen und Resonanz.

University of Illinois. Urbana, Illinois, U.S.A.

(Eingegangen 24. März 1930.)

Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs.

Von A. Smits, H. Gerding u. Frl. W. Hertogh.

Zwei Umstände waren Ursache zur Wiederholung und Ausbreitung unserer Versuche über die Komplexität des Stickstoffs¹⁾. Der erste war die Überlegung, daß die Temperaturschwankungen unseres Stickstoffbades wahrscheinlich zu einem Minimum reduziert werden konnten, dadurch, daß nach dem Hineinsenken unserer Gefäße *A* und *B* in reinen flüssigen Stickstoff so viel Kupferpulver hineingeschüttet wurde, daß die obengenannten Gefäße 2 cm unter dem Kupferpulver standen.

Diese Überlegung würde an sich schon eine Wiederholung veranlaßt haben. Dazu kam aber noch eine Publikation von E. Justi (Die Naturwissenschaften 18, 227 (1930)), in welcher mitgeteilt wurde, daß sich aus flüssigem Stickstoff bei Erstarrung reiner Para-Stickstoff abscheidet, der sich beim Schmelzen noch einige Zeit aufrecht erhält, was sich durch einen Dampfdruckunterschied kundgeben sollte.

Weil wir uns nicht des flüssigen Wasserstoffes bedienen konnten, war es zur Kontrollierung der Versuche Justis notwendig, unseren Apparat ein wenig abzuändern, damit durch Verdampfung des flüssigen Stickstoffs dieser zur Erstarrung gebracht werden konnte.

Diese Abänderung ist aus Fig. 1 in Vergleich mit der entsprechenden Figur aus unserer letzten Publikation leicht zu entnehmen. Erstens sind die Röhren, an welchen die Gefäße *A* und *B* geschmolzen sind, bis auf 80 cm verlängert, und zweitens ist bei *S* ein T-Stück angeschmolzen, mittelst welchen das Gefäß *A* mit einer Pumpe großer Kapazität verbunden wurde, so daß, wenn *A* in ein Gefäß mit unter vermindertem

Druck siedender Luft, oder flüssigem Stickstoff getaucht war, der Druck oberhalb des flüssigen Stickstoffs in dem Gefäß *A* leicht unterhalb des Tripelpunktdruckes erniedrigt werden konnte.

Zunächst haben wir nun die Versuche, welche in der ersten Publikation über diesen Gegenstand

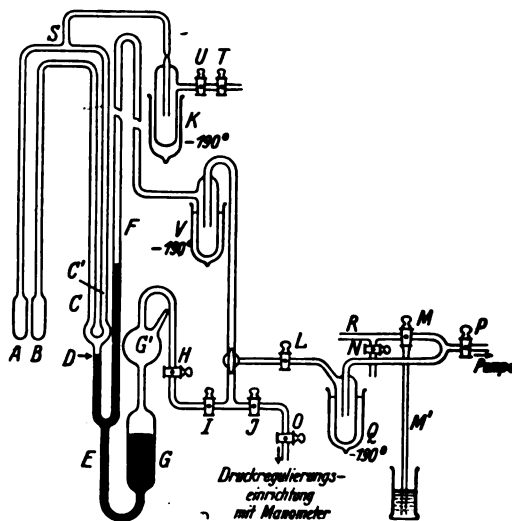


Fig. 1.

mitgeteilt wurden und zum Ziel hatten, möglichst rasch den Effekt einer Destillation zu beobachten, wiederholt. Wie früher wurde der Versuch auf folgende Weise ausgeführt. Als der gesamte Stickstoff sich in *A* befand, wurde das Dewargefäß um *A* gesenkt, während *B* tief in einem anderen Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff stand; nun wurde mit einer Druckdifferenz von etwa 15 cm Hg möglichst schnell eine kleine Menge nach *B* destilliert.

Darauf wurde auch *A* wieder tief in das Dewargefäß gesenkt, wobei das Quecksilber wieder in den beiden Schenkeln des Differentialmanometers hinaufstieg, und nun wurde, wäh-

1) A. Smits und J. de Gruyter, Proc. Kon. Akad. v. Wetenschappen 83, 86, 1930.

rend in F der bekannte Atmosphärendruck herrschte, die Dampfdruckdifferenz zwischen dem Destillat und dem Atmosphärendruck nach sehr kurzen Zeitintervallen gemessen.

Im allgemeinen wurde dasselbe Verhalten wie früher gefunden, welches aus der hier folgenden Kurve (Fig. 2) deutlich hervorgeht.

Die Kurve enthält im allgemeinen einen um 0,5 bis 1,0 mm Hg oberhalb des Endwertes gelegenen Teil, wo der Druck praktisch etwa 30 Sekunden konstant bleibt.

Die Konstanz unseres Stickstoffbades war dank des Kupferpulver sehr gut, denn mit unserem Widerstandsthermometer konnten inner-

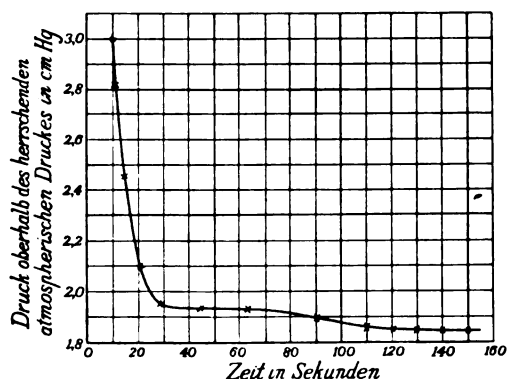


Fig. 2.

halb 5 Minuten nur Temperaturschwankungen kleiner als $0,001^{\circ}$ konstatiert werden. Doch auch jetzt wollen wir, um die Kleinheit des Effekts, das erhaltene Resultat nicht als einen Beweis, sondern nur als eine Anweisung hinsichtlich der Komplexität des Stickstoffs betrachten.

Nach diesen Versuchen haben wir untersucht, ob Stickstoff, welcher sofort nach der Schmelzung bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt worden ist, bei dieser Temperatur einen anderen Dampfdruck zeigt als flüssiger Stickstoff, welcher noch nicht in festem Zustand existierte. Dazu wurde auf der schon angegebenen Weise erst in den zwei Gefäßen A und B vollkommen reiner Stickstoff kondensiert und das Quecksilber bis in die Röhren C und C' gepreßt. Darauf wurde das Gefäß A in ein Weinhold-Gefäß mit flüssigem Stickstoff gebracht und mit einem vorher um das Rohr des Gefäßes A geschobenen Kautschukstopfen mit umgebogenem Röhrchen gut verschlossen. Dieses Röhrchen wurde mit einer Kapselpumpe verbunden, so daß der Stickstoff des Bades unter stark vermindertem Druck siedete. Nach einigen Minuten wurde dann, nachdem das Kondensationsgefäß K in flüssige Luft getaucht war, auch das Rohr des Hahnes T mit einer Kapselpumpe verbunden, so daß bei Öffnung der Hähne U und T der Druck in dem

mit reinem flüssigen Stickstoff gefüllten Gefäß A stark erniedrigt werden konnte und leicht ein Druck unterhalb des Tripelpunktdruckes des Stickstoffs erreicht werden konnte, wobei der Stickstoff plötzlich ganz fest wurde und danach in festem Zustande langsam verdampfte. Nach etwa 5 Minuten wurden die Hähne U und T geschlossen, der Druck im Weinholdgefäß auf 1 Atm. gebracht und beide Gefäße A und B in das gleiche Stickstoffbad gebracht und eine große Menge Kupferpulver hinzugefügt.

Bei Ablesung des Quecksilberspiegels in den zwei Manometerschenkeln C und C' ergab sich, daß der Dampfdruck des flüssigen Stickstoffs in A und B innerhalb einer Minute vollkommen derselbe war. Bei Wiederholung wurde stets dasselbe gefunden, so daß die von Justi mitgeteilte Erscheinung sicherlich dem Arbeiten mit nicht genügend gereinigtem Stickstoff zugeschrieben werden muß¹⁾.

1) Inzwischen gelangten P. Harteck und H. Werner auch zu dem Ergebnis, daß das Resultat von Justi nicht richtig war. (Naturwissenschaften 18, 282, 1930.) Justi hat inzwischen zugegeben, daß seine Versuche fehlerhaft waren (Naturwissenschaften 18, 393, 1930).

Amsterdam, Mai 1930. Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

(Eingegangen 7. Juli 1930.)

Die Wirkung der langwelligen Strahlung des Funkens auf die photographische Schicht.

Von M. Lewitsky.

Mit Tafel XXI.

In den drei letzten Jahren machte ich Versuche über die Wirkung der Strahlen meines in den früheren Arbeiten¹⁾ beschriebenen Erregers auf die photographische Schicht. 1927 habe ich nämlich bemerkt, daß ein Röntgenfilm, welcher mit schwachem Sonnenlicht vorbestrahlt in den elektrischen Brennpunkt einer Quarzlinse gesetzt wurde, nach der Entwicklung hellere Flecke auf dunklerem Grunde dort zeigt, wo er von den Strahlen des Erregers getroffen wird.

M. Czerny hat eine Überlegung veröffentlicht²⁾, nach welcher irgendeine Wirkung von Wellen, welche länger als 4μ sind, unmöglich erscheint, da die Wirkung der Temperaturstrahlung der Zimmerumgebung diese Wirkung verdecken würde. Mir scheint, daß bei dem thermo-

1) Physik. Zeitschr. 27, 177, 1926; 28, 821, 1927.

2) Zeitschr. f. Phys. 53, 1, 1929.

dynamischen Gleichgewicht zwischen der Platte und der Umgebung keine freie Energie vorhanden sein kann, welche irgendeine Arbeit an der Platte ausüben könnte. Der Zustand der Platte kann nur bei Änderung der absoluten Temperatur des ganzen Systems (Platte-Umgebung) geändert werden, und da die Schwankungen der absoluten Temperatur bei den Laboratoriumsexperimenten verhältnismäßig sehr klein sind, so darf man eine merkliche störende Wirkung von der Zimmerumgebung nicht erwarten. Deshalb scheint mir eine Möglichkeit der photographischen Wirkung meines Erregers, der wahrscheinlich für einige ausgewählte lange Wellen eine stärkere Quelle als die Temperaturquellen darstellt, nicht ausgeschlossen zu sein.

In den ersten Versuchen benützte ich für die Sammlung der Strahlen eine Quarzlinse (8 cm Durchmesser, optisch. $F = 30$ cm) und einen Hohlspiegel (10 cm Durchmesser, $F = 15$ cm). Um die elektrostatischen Wirkungen des Funkens auf die Meßinstrumente im Laboratorium zu schwächen, setzte ich meinen Erreger ins Zentrum einer Messingkugel von 21 cm Durchmesser, was vielleicht bisweilen auch eine verstärkende Wirkung auf seine Strahlung zur Folge hatte. Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1.

Der Abstand $V-L$ war gleich der elektrischen Brennweite der Quarzlinse L , die nach dem Brechungsindex 2,14 für das äußerste Ultrarot berechnet wurde und weniger als die Hälfte der

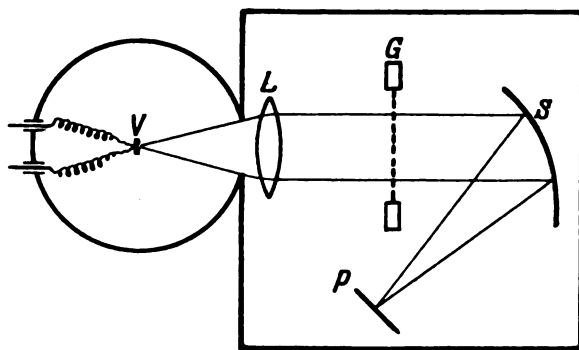


Fig. 1.

optischen Brennweite betrug. Die Luft im Strahlenwege wurde mittelst Chlorcalcium und Phosphoranhydrid getrocknet. Die Platte, die zuerst mit schwachem Sonnenlichte belichtet wurde, stand im Brennpunkte des Spiegels S . Sie war in eine Kassette eingeschlossen hinter einer Öffnung, die nur mit schwarzem Papier bedeckt war. Das Papier blieb in allen ersten Versuchen dasselbe.

Zuerst gab ich (ohne Gitter) dem Funken, der zwischen Molybdänkörnchen schlug, verschiedene Gestalt. Nach der Entwicklung bemerkte

man auf der Platte hellere Flecken (die zwar recht verwaschen aussahen) von der Form, die der Funkenform unzweifelhaft ähnelte. Fig. 2 zeigt die Aufnahme mit einem Funken, welcher die Form eines Kreuzes hatte. Man bemerkt hier unzweifelhaft ein Kreuz, das ziemlich diffus aussieht, und einige seitliche Flecken, welche wahrscheinlich infolge der Inhomogenität des schwarzen Papiers erschienen. Die richtige Einstellung der Linse und der Platte war schwierig wahrscheinlich wegen der Unschärfe des elektrischen Brennpunkts. Bei einer Verschiebung der Linse oder der Platte um einige Millimeter wurde der Fleck bereits ganz unmerkbar.

Im Jahre 1928—29 machte ich Versuche mit Diffraktionsgittern, um die Existenz der Erscheinung überzeugend zu machen und die Wellenlängen der wirkenden Strahlen zu bestimmen. Die Kugelschale fehlte, ein kleiner Hohlspiegel ($F = 3$ cm) konzentrierte das Licht des Funkens auf einen Spalt (0,7 mm Breite), welcher im elektrischen Brennpunkte der Quarzlinse stand, weiter folgte ein Diffraktionsgitter (von dem Leißschen Spektrometer für lange Wellen) und der frühere Hohlspiegel, der die Strahlen auf die Platte konzentrierte. Die Platte befand sich wie früher in einer Kassette hinter dem schwarzen Papier im Abstände 2—3 mm von demselben. Alles war mit einem Zinkkasten bedeckt, in dem die Luft getrocknet wurde.

Fig. 3 und 4 geben die Aufnahmen mit zwei Diffraktionsgittern von 1 und 2 mm Gitterkonstante. Die Aufnahme 3 ist mit drei Funken erhalten und mit einer Platte, welche zur Horizontalebene, in welcher die optischen Achsen der ganzen Einstellung liegen, um $87-85^\circ$ geneigt wurde. Dieser Winkel wurde absichtlich genommen, weil bemerkt wurde, daß die Brennweite für die verschiedenen Bilder etwas verschieden war. Auf der Aufnahme sieht man drei kurze helle Streifen, die verschieden gebogen sind, und an den Seiten die Wiederholung derselben Streifen, die viel schwächer und verwaschen aussieht, so als ob sie aus einigen eng zusammenliegenden Bildern bestände. Alle Flecken liegen auf einer Kurve parabolischer Form, was sich dadurch erklärt, daß die verschiedenen Bilder auf einer beinahe zylindrischen Fläche gelegen sind (vielleicht infolge der sphärischen Aberration im Spiegel), welche von der photographischen Platte unter einem kleinen Winkel geschnitten wird. Der Abstand längs der Horizontalen zwischen je einem Hauptbilde und dem ihm ähnlichen seitlichen Bilde ist für alle drei Streifen derselbe, ungefähr 11 mm.

Die Aufnahme 4 ist mit vertikalem Spalt und mit einem Funken erhalten, in dessen Mitte eine Anhäufung der Metalkörnchen stattfand. Man



Fig. 2.

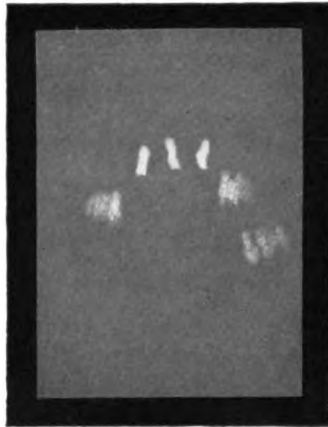


Fig. 3.

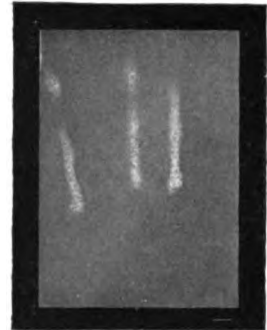


Fig. 4.

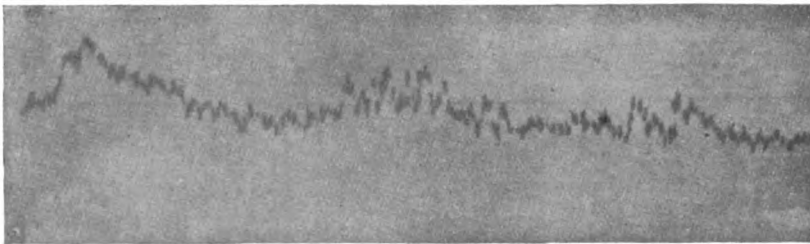


Fig. 5.



Fig. 6.

bemerkt deutlich auf der Aufnahme einen vertikalen Streifen, welcher an den Enden und in der Mitte eine Verbreiterung zeigt, und rechts im Abstände von ungefähr 6 mm eine schwache Wiederholung desselben Bildes. Die Platte für diese Aufnahme wurde vertikal gestellt, aber um die vertikale Achse um einen kleinen Winkel gedreht, so daß nur eine Seite des Diffraktionsbildes erscheinen konnte (die andere war überhaupt fast unmerkbar infolge der schiefen Inzidenz auf den Spiegel *S*). Auf der Originalaufnahme kann man noch eine sehr schwache zweite Wiederholung bemerken im Abstände 10,6 mm von dem Hauptbilde (vgl. Fig. 5)¹⁾.

Die Exposition dauerte 4 Stunden. Es wurde bemerkt, daß die Vergrößerung der Intensität viel wirksamer ist, als die Verlängerung der Expositionszeit.

Da die Bilder sehr lichtschwach sind, so füge ich auch hinzu die Photometrierkurven (Vergrößerung = 7), und zwar für die Originalaufnahme 4. Fig. 5 ist die Kurve für den unteren Teil der Aufnahme, Fig. 6 für ihren oberen Teil. Hier bemerkt man ein neues Maximum zwischen dem Hauptbilde und dem ersten Maximum der Kurve 5. Das zweite Maximum der Kurve 5 war aber verschwunden.

Die Wellenlänge der wirkenden Strahlung, die man mit den Gittern (von 1 mm und 2 mm Konstante) ermitteln konnte, betrug 75–80 μ und 135–140 μ . Diese Wellenlängen erinnern sofort an die Wellenlängen der Ionenschwingungen des Chlor- und Bromsilbers, die nach verschiedenen Methoden nahe den gegebenen Zahlen gefunden wurden²⁾. Aber gleichzeitig muß hier erwähnt werden, daß 75 μ und 136 μ die ersten starken Maxima sind, die in der Strahlung meines Erregens gemessen waren³⁾.

Ich muß noch hinzufügen, daß die deutlichen Aufnahmen mit altem Agfa-Röntgenfilm erhalten sind. Mit neuen Röntgenfilmen bekam ich keine merklichen Flecken. Mit den Platten Red Star konnten sie auch nicht erhalten werden. Die Infra-Red Sensitive Plates von Estman Kodak Company schienen bisweilen einige Spuren der Wirkung zu zeigen.

Man könnte glauben, daß die helleren Flecken zufällig und eine Folge der Verdorbenheit der Platten sind. Die Regelmäßigkeit der Flecken und die Übereinstimmung mit dem Aussehen des Funkens gibt mir aber die Überzeugung, daß

diese Flecken wirklich das Bild des Funkens bzw. des Spaltes darstellen. Außerdem gaben die Platten, ohne Funkenbeleuchtung entwickelt, keine ebenso bemerkbaren Flecken. Die von mir benutzten Röntgenfilme waren auch in sichtbarem Lichte in bezug auf die Umkehrung der Reaktion (Solarisation) besonders empfindlich.

Die Empfindlichkeit des von dem schwachen Lichte getroffenen Films für die langen Wellen erkläre ich folgendermaßen. Die Wirkung des Entwicklers fängt nach den letzten photographischen Forschungen dort an, wo auf den Kriställchen des *AgBr* in der photographischen Schicht infolge der Beleuchtung schon einzelne schwarze Punkte sitzen. Die Schwingungen, die den Schwingungen des *AgBr*-Gitters nahe sind, verursachen in den Kriställchen Erschütterungen, infolge deren die meisten schwarzen Punkte abfallen oder wenigstens mit dem Kristall sehr lose verbunden bleiben. Deshalb wirkt der Entwickler schwach auf die Stellen, wo die langen Wellen konzentriert waren. In den veralteten Schichten hat vermutlich der Zerfall der Kriställchen begonnen und die schwarzen Punkte sind mit ihnen besonders schwach verbunden; deshalb sind diese Schichten für die langen Wellen empfindlicher als die neuen. Es wäre vielleicht zweckmäßig, ein solches Prinzip der Resonanz in der Photographie des Ultrarots auszuprobieren.

Im letzten Winter wiederholte ich die Versuche ohne Spiegel mit zwei Quarzlinsen. Da mein Induktorium und mein Transformator bei den früheren Versuchen schon etwas verdorben waren, konnte ich nicht mit großer Primärstromstärke arbeiten, und die Flecken waren noch schwächer. Sie wurden aber mit den Beugungsgittern immer regelmäßig beobachtet und wiederholten sich auf denselben Abständen bei mehreren Aufnahmen. Im ganzen sind beinahe 50 Versuche gemacht, von denen mehr als die Hälfte übereinstimmende Resultate gab.

Ich konnte in Leningrad als zweite Linse nur eine doppelbrechende erhalten. Ein Drehen des Funkens, und folglich der Richtung der Schwingungen, gab eine Teilung der Flecke in zwei verschieden intensive Bilder, was wieder dafür spricht, daß die Flecken wirklich von der äußeren Quelle stammen.

Merkwürdig ist, daß die Vergrößerung der Dimensionen der Molybdänkörnchen im Funken größere Abstände der Beugungsflecken (und auch ihre Abschwächung) bewirkt, woraus offenbar folgt, daß die wirkenden Strahlen den Körnchen eigentümlich sind, oder wenigstens, daß die Wellenlänge von ihren Abmessungen wesentlich beeinflusst wird.

Leningrad, Phys. Techn. Staatsinstitut.
(Eingegangen 4. April 1930.)

1) Fig. 3 und Fig. 4 sind künstlich verstärkt, da die hellen Flecken für das Auge nur kaum merklich sind und bei der Reproduktion verschwanden. Deshalb ist das Aussehen der einzelnen Flecken der Wirklichkeit nicht entsprechend.

2) Vgl. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. S. 629, 1923.

3) Physik. Zeitschr. 27, 182, 1926.

Ein Kathodenstrahl-Interferenzapparat für Demonstration und Strukturuntersuchungen.

Von Fritz Kirchner.

Mit Tafel XXII und XXIII.

Die grundsätzliche Bedeutung der Kathodenstrahlinterferenzen, deren ersten experimentellen Nachweis wir Davisson und Germer und G. P. Thomson verdanken, läßt es wünschenswert erscheinen, solche Interferenzen im physikalischen Unterricht zu demonstrieren; andererseits sind die Kathodenstrahlinterferenzen in der neueren Zeit ein so wichtiges Hilfsmittel für die Strukturforschung geworden, daß die Konstruktion eines möglichst handlichen, für diesen Zweck geeigneten Apparats von praktischem Nutzen sein dürfte. Ich möchte deshalb im folgenden die Beschreibung eines Kathodenstrahlinterferenzapparates mitteilen, der mit den einfachsten Hilfsmitteln sowohl die Demonstration solcher Interferenzen auf dem Leuchtschirm, wie auch die Herstellung von sauberen photographischen Kristallstrukturaufnahmen gestattet. Als besonders bemerkenswert sei vorausgeschickt, daß die Leuchtschirmdemonstration von Kristallinterferenzen mit dem hier zu beschreibenden Apparat nur eine Belastung der Kathodenstrahlröhre mit etwa 3—5 Watt (0,1 Milliamp. bei 30—50 kV) erfordert, während für den entsprechenden Versuch mit Röntgeninterferenzen (der schon längst hier und da in der Vorlesung vorgeführt wird) eine 100- bis 1000mal so starke Belastung der Röntgenröhre nötig ist.

Die Konstruktion des Interferenzapparates geht aus der Fig. 1 hervor. R ist eine einfache,

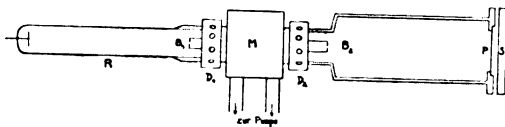


Fig. 1. Kathodenstrahlinterferenzapparat.

zylindrische Entladungsröhre (etwa 20 cm lang, $2\frac{1}{2}$ cm Durchm.) mit ebener Aluminiumkathode. Die Kathodenstrahlen treten durch die beiden engen Lochblenden B_1 (0,2 mm Durchm.) und B_2 (0,1 mm Durchm.) in den Beobachtungsraum ein, der aus einem etwa 25 cm langen Messingrohr mit 7 cm lichter Weite besteht. Kurz hinter der Blende B_2 treffen die Kathodenstrahlen auf die zu untersuchende Substanz, über die

1) Da die Kathodenstrahlen infolge der Ablenkungswirkung störender Felder fast niemals exakt gradlinig verlaufen, bietet diese Blendenanordnung gegenüber einem entsprechend engen Kanal den Vorteil größerer Intensitätsausbeute.

unten noch zu sprechen sein wird. Bei S ist der Beobachtungsraum durch eine mittels Gummiringe gedichtete Metallplatte abgeschlossen, in die ein Zinksulfidleuchtschirm fest eingekittet ist; bei P befindet sich eine Aussparung für die photographische Platte (6×6 cm). D_1 und D_2 sind verschraubbare Bleidichtungen, die ein leichtes Auseinandernehmen der ganzen Apparatur gestatten. M ist ein massiver Messingblock, der die nötigen Ausbohrungen für den Kathodenstrahldurchgang und für die getrennte Evakuierung von Entladungsraum und Beobachtungsraum enthält. (Dieser Block ist fest montiert und trägt die Rohrleitungen zur Pumpe; infolgedessen ist zum Auseinandernehmen der Apparatur nur das Lösen der Schraubenmutter bei D erforderlich.) Für Demonstrationszwecke genügt zur Evakuierung beider Räume eine zweistufige Stahldiffusionspumpe, wobei in die Leitung zum Entladungsraum ein Hahn eingeschaltet werden muß. Wenn man zum Betrieb der Entladungsröhre eine Influenzmaschine verwendet, so kann man bei abwechselndem Öffnen und Schließen des eben erwähnten Hahns leicht beobachten, wie mit zunehmender Evakuierung der Entladungsröhre, d. h. zunehmender Röhrenspannung und abnehmender Elektronenwellenlänge die Interferenzerscheinung sich mehr und mehr zum Primärfleck hin zusammenzieht und umgekehrt. Für photographische Strukturaufnahmen empfiehlt es sich, zur Konstanthaltung der Spannung mit der Durchströmungsmethode zu arbeiten. Als Spannungsquelle genügt, wie oben schon erwähnt, eine Influenzmaschine; die Interferenzaufnahmen Fig. 2 und 3 sind bei 10 sec Belichtungsdauer mit einer Wehrsen-Influenzmaschine gemacht, die eine Stromstärke von knapp 0,1 Milliamp. lieferte. Wo eine Gleichstrom-Hochspannungsanlage zur Verfügung steht, kann man natürlich die mit der Durchströmung verbundene Komplikation dadurch ganz umgehen, daß man mit einer Glühkathode arbeitet. Bei dem hier benutzten engen Blenden-system stört dann das direkte Licht des Glühfadens überhaupt nicht; man muß aber durch Einschaltung einer Zwischenblende dafür Sorge tragen, daß kein an den Rohrwänden zwischen B_1 und B_2 reflektiertes Licht durch B_2 auf die photographische Platte gelangen kann (man kann sonst störende Ringe auf die Platte bekommen, die ein nicht geübter Experimentator leicht für „Debye-Scherrer-Kreise“ halten wird!).

Der Vorteil der Verwendung einer Glühkathodenröhre liegt in der bequemen und raschen Einstellbarkeit jeder gewünschten Röhrenspannung und -stromstärke; ein Nachteil besteht aber darin, daß man zur Erzielung der gleichen Strahlenintensität im Beobachtungsraum die Glühkathodenröhre beträchtlich stärker belasten

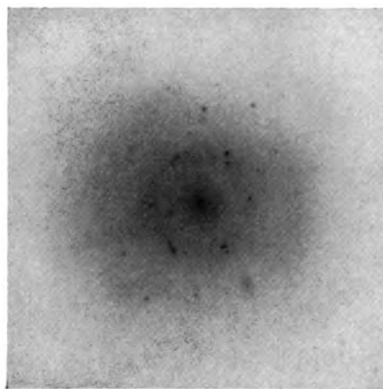
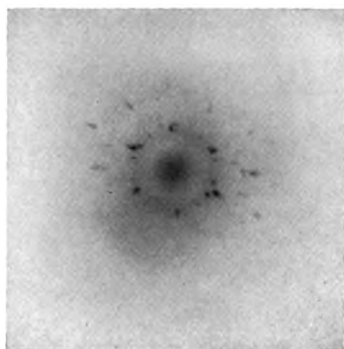


Fig. 2 und 3. Kreuzgitterspektren, an einem Zelluloidhäutchen nach Kathodenbestrahlung erhalten.

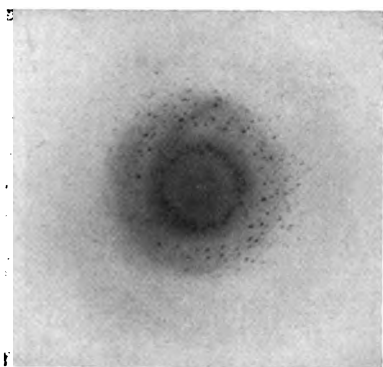


Fig. 4. Bestrahltes Zelluloidhäutchen (ausgeschiedene Kampferkriställchen).

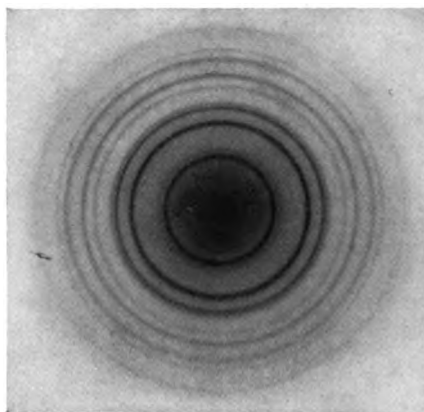


Fig. 5. Debye-Scherrer-Diagramm von Kampfer.

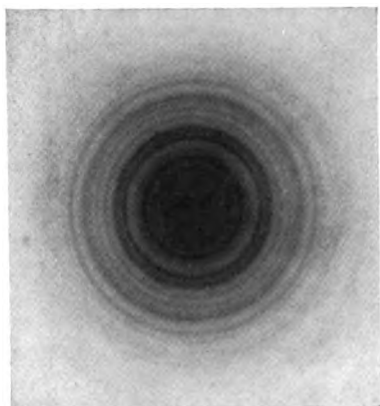


Fig. 6. $HgCl_2$, dünne Schicht, auf Zelluloid aufgedampft.

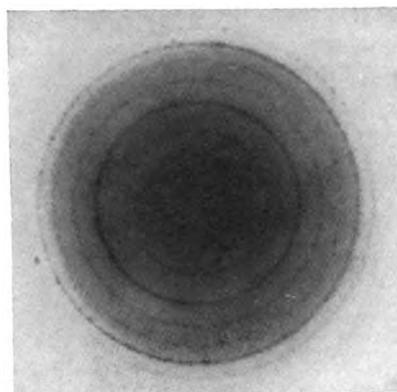


Fig. 7. NaF , aus der Lösung auf ein Zelluloidhäutchen kristallisiert.

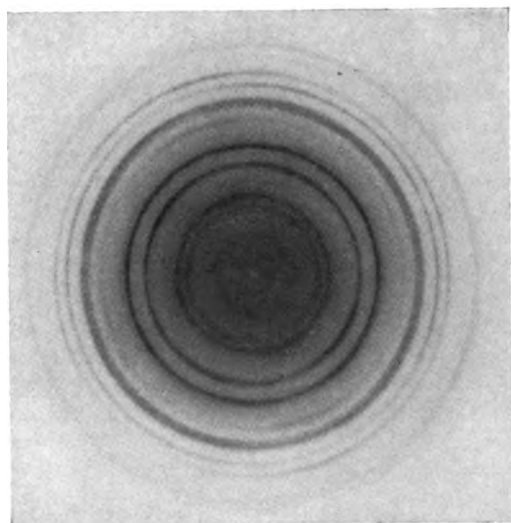


Fig. 8. Blattgold (Faserstruktur).

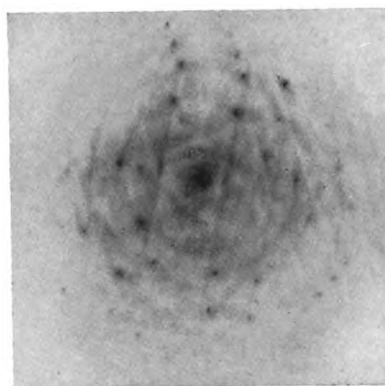


Fig. 9. Glimmer (Mehrfachreflexion).

muß¹⁾, als *et. par.* eine Ionenröhre. Der Grund hierfür liegt in der bekannten Tatsache, daß in der Ionenröhre der hauptsächlich Potentialabfall dicht vor der (hier ebenen) Kathodenoberfläche liegt, wodurch von vornherein ein paralleles Kathodenstrahlbündel erzeugt wird, während in der Glühkathodenröhre stets ein je nach den Feldverhältnissen mehr oder weniger divergentes (bzw. vor dem Brennfleck konvergentes) Strahlenbündel entsteht.

Eine gewisse Schwierigkeit bestand bisher noch in der Herstellung der für die Kathodenstrahluntersuchung geeigneten sehr dünnen Schichten. Aus dieser Schwierigkeit habe ich den folgenden Ausweg gefunden. Man stellt sich zunächst durch Auftropfen einer stark verdünnten Lösung von Zelluloid oder Kollodium in Amylacetat auf eine Wasseroberfläche ein extrem dünnes Häutchen dar, das sich mit einem geeigneten Rahmen leicht aus dem Wasser herausfischen läßt. Auf dieses Häutchen kann man die zu untersuchende Substanz bequem in beliebig dünner Schicht aufbringen (z. B. durch Verdampfen oder Auskristallisieren aus einer Lösung). Um auch Substanzen untersuchen zu können, die sich an der Luft verändern, habe ich in den Beobachtungsraum einen kleinen elektrischen Ofen eingebaut, der in der Figur nicht gezeichnet ist. Die Interferenzbilder des Häutchens überlagern sich natürlich mit denjenigen der zu untersuchenden Substanzen; sie stören aber im allgemeinen nicht, weil sie auf kleine Reflexionswinkel zusammengedrängt sind; im übrigen kann man sie durch Vergrößerung der Schichtdicke der zu untersuchenden Substanz auch vollständig zum Verschwinden bringen.

In den Fig. 2—9 sind neben anderen Aufnahmen einige nach dem eben beschriebenen Verfahren hergestellte Interferenzdiagramme von verschiedenem Typus reproduziert²⁾; über die Auswertung der Diagramme werde ich an anderer Stelle berichten. Ich möchte hier nur kurz erwähnen, daß der Intensitätsabfall der Interferenzringe von innen nach außen mit zunehmender Dicke der durchstrahlten Schicht beträchtlich flacher wird; um aus Messungen dieses Intensitätsabfalles zu einwandfreien Schlüssen über den „Atomformfaktor“ zu gelangen, dürfte es deshalb ratsam sein, den Intensitätsabfall zunächst als Funktion der Dicke zu er-

mitteln und dann evtl. auf die Dicke 0 zu extrapolieren.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß ich mich längere Zeit, aber vergeblich bemüht habe, eine Unsymmetrie bei der zweimaligen Debye-Scherrer-Reflexion zu erhalten, wie sie N. F. Mott für die zweimalige Streuung theoretisch vorausgesagt hat. Ich habe dabei Ablenkungswinkel bis zu 4° benutzt (die theoretisch zu erwartende Unsymmetrie sollte mit zunehmendem Ablenkungswinkel stark zunehmen!); als Resultat ergab sich, daß im Bereich von 40 bis 85 kV und von $Z = 6$ (C) bis $Z = 80$ (Hg) nach vorsichtiger Schätzung keine Unsymmetrie größer als 10 Proz. festgestellt werden konnte. So interessant ein direkter experimenteller Nachweis des Elektronendralls durch Beobachtung einer solchen Unsymmetrie sein würde, so scheint er doch vorläufig noch große experimentelle Schwierigkeiten zu machen¹⁾.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich Herrn Geh. Rat Sommerfeld meinen besten Dank dafür aussprechen, daß er mir die Hilfsmittel seines Institutes in großzügiger Weise zur Verfügung gestellt hat. Ferner danke ich Herrn Oberwerkmeister K. Selmayr für die sorgfältige und solide mechanische Durchkonstruktion des oben beschriebenen Interferenzapparates, die ein bequemes und zuverlässiges Arbeiten ermöglicht hat.

Zusatz bei der Korrektur (27. 7. 1930): Am *NaF* habe ich inzwischen unter gewissen Versuchsbedingungen eine deutlich ausgeprägte Reflexion an der Oktaederfläche erhalten, die bekanntlich bei Röntgeninterferenzen wegen der Gleichheit der Elektronenzahlen von *Na*⁺ und *F*⁻ nicht auftritt.

1) Die Theorie von N. F. Mott (Proc. Roy. Soc. **124**, 425, 1929) liefert für einen Reflexionswinkel von $\frac{1}{3}$ Grad nach einer von Herrn F. Sauter im hiesigen Institut freundlicherweise durchgeführten Rechnung eine Unsymmetrie von der Größenordnung 10^{-14} (!); da überdies bei solchen kleinen Reflexionswinkeln durchaus keine reine Kernstreuung mehr vorliegt, muß der gesuchte Effekt noch weiter erheblich heruntergedrückt werden. Die Versuche von E. Rupp (Naturwissensch. S. 207, 1930; Zeitschr. f. Phys. **61**, 158, 1930) können demnach keineswegs im Sinne der Mott'schen Theorie gedeutet werden. Selbst für die oben benutzten größeren Ablenkungswinkel liefert diese Theorie nach der Rechnung von Herrn Sauter einen Effekt, der noch weit unter der Meßmöglichkeit liegt, so daß der negative Ausfall der Versuche nicht mehr verwunderlich erscheint.

München, Institut für theor. Physik, den 8. Juli 1930.

(Eingegangen 16. Juli 1930.)

1) Immerhin bleibt die notwendige Belastung noch weit unter der zur Demonstration von Röntgeninterferenzen nötigen Röhrenbelastung.

2) Auch das zur Aufnahme Nr. 8 benutzte Goldhäutchen, das Herr cand. phys. H. Bauer durch Abätzen von Blattgold in Königswasser hergestellt hat, war auf einer als Unterlage dienenden Zelluloidhaut montiert.

Bemerkungen zum Aufsatz: „Der Energieumsatz divergenter Düsen“ von H. Lorenz, in der Physik. Zeitschr. 80, 77, 1929.

Von R. Siegmond.

1. Statt der Annahme einer linearen Geschwindigkeitsverteilung im Randwirbel über die Schichtdicke h (Fig. 1) kann auch eine krummlinige, etwa sinusförmige Geschwindigkeitsverteilung angenommen werden, die zwar ebenso willkürlich ist wie die lineare, aber wohl ein mit der Wirklichkeit insofern besser übereinstimmendes „Geschwindigkeitsprofil“ ergibt, als die scharfe Ecke beim Übergange vom Schichtstrom in den Kernstrom vermieden wird. Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat im Randwirbel ist bei sinusförmiger v -Linie im Randwirbel anstatt $\frac{v^2}{3}$ gleich $\frac{v^2}{2}$ und in Gl. (2 a) ist zu setzen anstatt $\frac{2}{3} \frac{h}{r}$ der Wert $\frac{h}{r}$, womit sich für die Randschichtdicke h ergibt:

$$h = \frac{4}{3} r \operatorname{tg} \vartheta \quad (6')$$

(anstatt $h = 2 r \operatorname{tg} \vartheta$ nach Gl. (6)).

Dabei ist die Annahme beibehalten worden, daß in unmittelbarer Wandnähe eine mit der in der Rohrmitte vorhandenen Geschwindigkeit v gleich großen, entgegengesetzt gerichteten Rückstromgeschwindigkeit $-v$ auftritt, welche Annahme aber durch neuere Untersuchungen über Strömungen in divergenten Düsen nicht als gerechtfertigt erscheint. So ergibt sich aus den Untersuchungen von Dönch¹⁾ und Nikuradse²⁾, die sich allerdings nicht auf kreisförmige Rohre mit dreidimensionaler Strömung, sondern auf rechteckige Kanäle mit sich erweiternder Breite und gleichbleibender, im Verhältnis zur Breite großen Höhe, also mit zweidimensionaler Strömung, beziehen, die aber ähnliche Geschwindigkeitsprofile aufweisen werden, daß bei kleinen Erweiterungswinkeln ϑ eine „Strahlablösung“ und Rückströmen in der Wandnähe gar nicht auftritt, die Geschwindigkeiten an der Wand mit zunehmendem ϑ immer kleiner und die Geschwindigkeitsprofile immer spitziger werden, bis bei einem „kritischen“ Erweiterungswinkel ϑ , der Werte von $4,8^\circ$ bis $5,1^\circ$ (Nikuradse a. a. O., S. 22) annimmt, die Wandgeschwindigkeit gleich Null

1) Dönch: „Divergente und konvergente turbulente Strömungen mit kleinen Öffnungswinkeln.“ Mitt. über Forschungsarbeiten d. V. d. J. Heft 282, 1926.

2) Nikuradse: „Untersuchungen über die Strömungen des Wassers in konvergenten und divergenten Kanälen.“ Mitt. über Forschungsarbeiten d. V. d. J. Heft 289, 1929.

und die Strahlablösung beginnt, wobei auch die Zweidimensionalität und Symmetrie verloren geht. Mit zunehmendem ϑ über 5° hinaus, tritt wachsende Strahlablösung und Rückströmung an der Wand auf.

Eine ausgeprägte Grenze der Randwirbelschicht wurde also nicht festgestellt, die Dicke h der Randwirbelschicht erstreckt sich eigentlich (bei Erweiterungswinkeln unterhalb des kritischen Wertes) immer bis gegen die Rohrmitte (vgl. z. B. Abb. 10, S. 19 bei Nikuradse, auch Abb. 7 auf S. 7 in: „Hydraulische Probleme“, V. d. J. Verl. 1926).

2. Die Ermittlung des verhältnismäßigen „Loslösungsverlustes“ unter Annahme gleichbleibender Geschwindigkeit w im Geschwindigkeitsprofile mit Hilfe der Gleichungen (5), (5a), (9) usw. kann daher, besonders für größere ϑ , nur als grobes Annäherungsverfahren betrachtet werden und es wäre zur Ausgleichung der hierin liegenden Annäherung eine Berichtigungszahl k einzuführen, so daß für kreisförmige Rohre anstatt Gl. (9) entsteht:

$$\eta = 1 - \frac{\lambda}{4 \operatorname{tg} \vartheta} - k \cdot \frac{4}{3} \operatorname{tg} \vartheta. \quad (9')$$

Der Wert k wäre bei bekanntem Geschwindigkeitsprofil zu errechnen aus der Beziehung:

$$k = 3 \int_0^r \left(\frac{w}{\bar{w}} \right)^2 \left(\frac{x}{r} \right)^2 d \frac{x}{r}, \quad (14)$$

wo $\bar{w}$ der Mittelwert von w , r = Rohrhalmmesser und x = Abstand der Stromlinie mit der Geschwindigkeit w von der Rohrmitte¹⁾.

Die Werte k werden stets kleiner als 1 sich ergeben.

3. Handelt es sich nicht um kreisförmige Rohre sondern um rechteckige Kanäle mit gleichbleibender Höhe $2a$ und mit stetiger Erweiterung der Breite von $2b_1$ auf $2b_2$, so entsteht an Stelle der Gl. (5):

$$w_r = \frac{1}{4ab} \int_0^a v \cdot \frac{x}{a} \operatorname{tg} \vartheta \cdot 4b dx \quad (5')$$

$$= \frac{1}{2} v \operatorname{tg} \vartheta \approx \frac{1}{2} w \operatorname{tg} \vartheta,$$

statt Gl. (6):

$$h = 3a \operatorname{tg} \vartheta \quad (5'')$$

und statt Gl. (9) mit Hinzufügung der Berichtigungszahl k :

$$\eta = 1 - \frac{\lambda}{4 \operatorname{tg} \vartheta} \left(1 + \frac{bm}{a} \right) - k \operatorname{tg} \vartheta, \quad (9'')$$

1) Im Aufsatz Lorenz wird einmal der Rohrhalmmesser mit r , dann wieder der Stromlinienabstand mit r und der Rohrhalmmesser mit r_1 bezeichnet.

wo $\delta m = \frac{2\delta_1\delta_2}{\delta_1 + \delta_2}$ die halbe mittlere Kanalbreite und

$$k = 2 \int_0^a \left(\frac{w}{w} \right)^2 d \frac{x}{a}. \quad (14')$$

Ich habe die Wirkungsgrade η der in den Veröffentlichungen von Nikuradse untersuchten Kanäle unter Benützung der Zahlentafel 4, S. 18 und der Abb. 6, S. 3 sowohl aus den Versuchsergebnissen ermittelt, als auch nach der Gl. (9'') berechnet (mit $\lambda = 0,009$, $k = \frac{1}{2}$, $\frac{\delta m}{a} \approx 0$) und in Zahlentafel 1 zusammengestellt.

Zahlentafel 1.

$\vartheta =$	4°	3°	2°	1°
η gemessen =	0,935	0,918	0,895	0,858
η berechnet =	0,933	0,930	0,917	0,860

Für die gemessenen Druckunterschiede lagen leider keine genauen Zahlenwerte vor, sie mußten aus der Abb. 6 entnommen werden und sind entsprechend ungenau.

Aus der Zahlentafel 1 ist ersichtlich, daß für Winkel ϑ bis 4° mit $k = 0,5$ einigermaßen gute Übereinstimmung mit den Versuchswerten erzielt wird.

Hingegen scheint k für $\vartheta > 4^\circ$ bei Strahlablösung erheblich größere Werte anzunehmen. Für die von Levy¹⁾ untersuchte kreisförmige Düse mit $\vartheta = 5^\circ$ ergaben sich Wirkungsgrade von etwa $\eta = 0,70$, was auf Werte von $k = 2,5$ bis 3 schließen läßt.

Die Annahme $\lambda = \text{konst.}$ trifft für glattwandige rechteckige Kanäle mit gleichbleibender Höhe genau zu, da nach Blasius $\lambda = \text{konst. } R^{-1/4}$

Zahlentafel 2.

Teil der Düse:	$\vartheta = 4^\circ$		$\vartheta = 1^\circ$	
	η		η	
	ge-messen	berechnet	ge-messen	berechnet
Eintritt bis 0,4 Düsenlänge	0,967		0,875	
0,4 Düsenlänge bis Austritt	0,740	0,933	0,828	0,860
Ganze Düse	0,935		0,858	

1) Levy, Dr.-Ing.: „Strömungserscheinungen in rotierenden Röhren.“ Mitt. über Forschungsarbeiten d. V. d. J. Heft 322, 1929.

und die Reynoldssche Zahl $R = \frac{\bar{w} r}{\nu}$ für alle

Querschnitte unveränderlich bleibt. Es sollte daher η an jeder Stelle der Düse der gleiche sein, was aber in Wirklichkeit nicht zutrifft, denn es ergeben sich aus den genannten Untersuchungen von Nikuradse wieder unter der Benützung der Zahlentafel 4 und Abb. 6 die in Zahlentafel 2 zusammengestellten Werte von η für die Erweitigungswinkel 4° und 1° .

Der Wirkungsgrad η nimmt, also bei diesen rechteckigen Düsen mit wachsender Düsenlänge ab, besonders bei größeren Winkeln ϑ .

Bei kreisförmigen Düsen und glatten Wänden nimmt λ mit $\sqrt{r}$ ab, da R mit $\sqrt{r}$ zunimmt, so daß hier η mit wachsender Düsenlänge etwas zunehmen sollte, was durch die Versuche von Andres¹⁾ bestätigt wird.

4. Bei der Herleitung der Gl. (10 a) scheint ein Fehler unterlaufen zu sein, denn aus:

$$w = \frac{w_0 r_0^2}{r^2}$$

folgt: $r^3 dw = -2w_0 r_0^2 dr$

anstatt: $r^3 dw = -w_0 r_0^2 dr$.

In den folgenden Gleichungen (10 a), (11), (11 a), (13) und (11 b) wäre also auch noch im 2. Gliede der Werte η , η_0 und η' die Beizahl 2 zu ersetzen durch die Beizahl 4, wodurch sich noch erheblich ungünstigere Werte von η , η_0 und η' ergäben im Verhältnisse zu denjenigen des Falles mit gleichbleibendem ϑ .

1) Andres: „Versuche über Umsetzung von Wassergeschwindigkeit in Druck.“ Desgl. Heft 76, 1909.

Erwiderung.

Von H. Lorenz.

Ich bemerke zu 1., daß die lineare Änderung der Geschwindigkeit in der dünn vorausgesetzten Grenzschicht die einfachste Annahme darstellt, während in Abweichung hiervon durch die Hinzufügung des turbulenten Widerstandsgliedes hinreichend genügt wird.

Die Beanstandung unter 2. erledigt sich dadurch, daß in Fig. 1 für den Spitzenwinkel ϑ_1 zu setzen ist, während ϑ in der Rechnung den veränderlichen Achsenwinkel des Fahrstrahls bedeutet.

Die Beanstandung unter 4. betrifft in der Tat einen Rechenfehler, für dessen Berichtigung ich Herrn Siegmund bestens danke.

BESPRECHUNGEN.

Chr. Ladd-Franklin, Colour and Colour Theories. Gr.-8°. XV u. 287 S., mit 8 Taf. u. 22 Fig. New York 1929. Harcourt, Brace & Co.

In diesem Buche gibt die Verfasserin eine Zusammenfassung ihrer Arbeiten auf dem Gebiete des Farbensehens, über das sie bereits 1892 ihre Theorie veröffentlicht hat. Dieser Theorie ist sie im wesentlichen treu geblieben; sie soll nach Meinung der Verf. die Mängel der in der Hauptsache als gültig angesehenen Farbentheorien von Young-Helmholtz einerseits und von Hering andererseits vermeiden. Zu untersuchen, wie weit ihr das geglückt ist, oder ob sie etwa dabei andere Tatsachen falsch gedeutet hat, bleibt Sache des Physiologen. G. E. Müller hat sich bereits, wenn auch scheinbar etwas widerstrebend, von diesem Standpunkt aus mit der neuen Theorie auseinandergesetzt (Zeitschr. Sinnesphysiologie **60**, 71/88, 1929). Der Physiker wird mit der aufgestellten Theorie wenig anzufangen wissen, zumal sie im Endeffekt die Gültigkeit der Drei-Grundreiz-Tatsache anerkennt. Ob nun die Gelbempfindung aus dem Rot- und Grünreiz durch deren gemeinsames Wirken entsteht oder, wie es Ladd-Franklin lehrt, ob der Gelbreiz sich gegebenenfalls in den Rot- und den Grünreiz teilt, ist eine Frage, die wohl dem Physiologen und Psychologen wichtig sein muß, die dem Physiker aber in keiner Weise auferlegt, sich von der von ihm fast allgemein angenommenen Helmholtzschen Lehre abzuwenden. Zudem läßt das Buch etwaige zahlenmäßige Auswertung der Theorie durch Experimente restlos vermissen, vielmehr wird fast immer nur behauptet, bestenfalls wird ein Beweis mit Worten versucht, der natürlich auf solchem Gebiet immer anfechtbar bleiben muß. Klughardt.

J. Horn, Partielle Differentialgleichungen. 2., umgearbeitete Aufl. (Bd. 14 der Sammlung: Göschens Lehrbücherei, 1. Gruppe: Reine und angewandte Mathematik.) Gr.-8°. VIII und 228 S. Mit 8 Fig. Berlin und Leipzig 1929. W. de Gruyter & Co. RM 11.—, in Leinen geb. RM 12.—.

Das Buch gibt eine Einführung in verschiedene Zweige der Theorie der partiellen Differentialgleichungen (für den Fall von zwei unabhängigen Veränderlichen). Dabei ist das Hauptgewicht auf die in der mathematischen Physik vorkommenden linearen partiellen Differentialgleichungen gelegt. Überdies werden auch die für die Physik so wichtigen Randwertaufgaben bei gewöhnlichen Differentialgleichungen behandelt. Wir möchten daher den mathematischen Physiker auf das treffliche Werk ganz besonders hingewiesen haben. Inhalt: Lineare partielle Differentialgleichungen 2. Ordnung mit zwei unabhängigen Veränderlichen. Hyperbolische Differentialgleichungen. Lineare Integralgleichungen. Randwertaufgaben für gewöhnliche lineare Differentialgleichungen. Randwertaufgaben für elliptische Differentialgleichungen. Parabolische Differentialgleichungen.

chungen. Partielle (nicht-lineare) Differentialgleichungen erster und zweiter Ordnung mit zwei unabhängigen Veränderlichen. (Anfangswertprobleme.) Literaturverzeichnis. Sachregister. Haupt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für Photochemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Karl L. Wolf zum ord. Professor für Physikalische Chemie an der Universität Kiel, der Privatdozent an der Universität Tübingen Dr. Kurt Fischbeck zum a. o. Professor für physikalische Chemie ebenda.

Gestorben: Der frühere Geschäftsführer der Firma Carl Zeiss Dr. jur., Dr. med., Dr. phil., Dr. nat. h. c. Max Fischer in Jena, der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Braunschweig Geh. Hofrat Dr. Robert Fricke.

Angebote.

Technische Staatslehranstalten zu Bremen

Zum Herbst 1930 wird für die **Höhere Schule für Elektrotechnik** ein Maschineningenieur oder Elektroingenieur mit abgeschlossener Hochschulbildung oder ein Elektrophysiker mit abgeschlossener Universitätsbildung für das Lehrgebiet:

Elektrotechnik

gesucht. — Es kommen nur Bewerber in Frage, die imstande sind, praktischen Experimentalunterricht zu erteilen. Bevorzugt werden Herren, die auf dem Gebiete des Installationswesens oder in der Leitung elektrischer Betriebe oder als Konstrukteure zusätzlich besondere Erfahrung haben. — Die Anstellung erfolgt zunächst auf Privatdienstvertrag nach Gruppe 15 des Bremischen Angestellten-Tarifvertrages. Bei Bewährung wird spätere feste Anstellung in Aussicht genommen. Das Gehalt der Gruppe 15 beträgt einschl. Wohnungsgeld steigend in 10 Alterszulagen 6000 bis 10500 RM. Für Ledige bis zum vollendeten 45. Lebensjahre erfolgt ein Abzug von 5 Proz. Bewerber wollen ihre Gesuche unter Beifügung eines Lebenslaufes und beglaubigter Zeugnisabschriften bis zum 10. Sept. 1930 an die **Kanzlei der Technischen Staatslehranstalten, Kleine Allee**, einreichen.

Der Personalreferent des Senats

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye und Prof. Dr. R. Seeliger

Die *Physikalische Zeitschrift* erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis § 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 15.20, im Ausland § 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Bellagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. P. Debye, Leipzig C 1, Linnéstr. 5, Physikalisches Institut, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 17

Ausgegeben am 1. September 1930

Nr. 813. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

- S. Kikuchi, Beugung der Materiestrahlen. Mit Tafel XXIV und XXV. S. 777—791.

Originalmitteilungen:

- E. Rumpf, Über interferometrische Messungen des Tetrabromkohlenstoff-Moleküles. S. 791 bis 792.
- L. A. Woodward, Über den Ramaneffekt an Lösungen schwach ionisierter Salze. S. 792 bis 793.

Verträge von der 11. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 15. und 16. Juni 1930 in Halle a. d. S.:

- M. Wien, Über Hochfrequenzmessungen nach der Barretermethode. S. 793—797.
- P. Debye und H. Menke, Bestimmung der inneren Struktur von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen. S. 797—798.
- E. Nähring, Die Totalreflexion der Röntgenstrahlen. S. 799—801.
- G. Joos, Die Jenaer Wiederholung des Michelson-Versuchs. Mit Tafel XXVI. S. 801.
- Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, Die Polarisation der Ramanstrahlung in Kristallen. S. 801—802.

K. Schnetzler, Untersuchungen an Linienspektren von Kristallen. S. 802—803.

G. Podolanski, Die Polarisation zweier Wasserstoffatome im Grundzustand. S. 803.

H. Lucas, Zur quantitativen Spektralanalyse der Alkalien. S. 803—805.

M. Herzberger, Über nahfeldscharfe Abbildung. S. 805—806.

F. Weigert, Eine neue Gruppe von Lichtwirkungen. S. 806.

R. Hermann, Widerstand von Platte und Rohr bei hohen Reynoldsschen Zahlen. S. 806 bis 807.

Besprechungen:

K. Rosenberg, Lehrbuch der Physik. S. 807.

F. Körner, Lehrbuch der Physik. S. 807.

L. Watrinet und J. Eich, Physik der Arbeitsschule. S. 807.

G. Mahler, Physikalische Aufgabensammlung. S. 807.

H. G. Möller, Behandlung von Schwingungsaufgaben mit komplexen Amplituden und mit Vektoren. S. 808.

H. G. Möller, Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen. Dritte, vollst. umgearb. Aufl. S. 808.

Personalien. S. 808.

Gesuche. S. 808.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

$1 \text{ m/WS} = 100 \text{ m/m}$ lineare Messstrecke

an unserem WS-MINIMETER

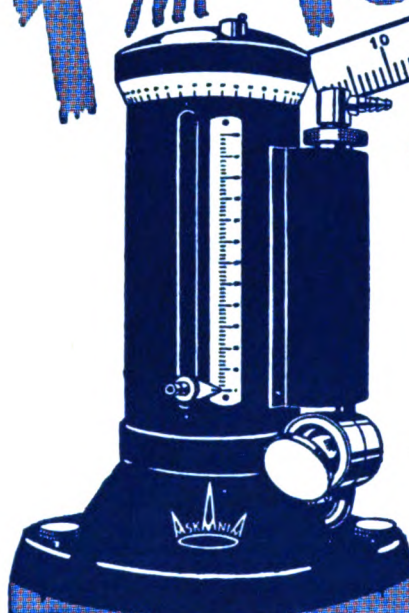
Für Fein-Messungen strömender Gase

Der Maßstab ist hundertmal unterteilt, es ergibt sich somit also eine Ablesegenauigkeit von $\frac{1}{100} \text{ mm WS}$

Und da noch Bruchteile dieses Wertes geschätzt werden können, eine Schätzungsgenauigkeit von etwa $\frac{1}{500} \text{ mm WS}$

Druckschrift 7710 und Angebot kostenlos

ASKANIA-WERKE AG.
BAMBERGWERK
BERLIN-FRIEDENAU
 KAISERALLEE 37/88



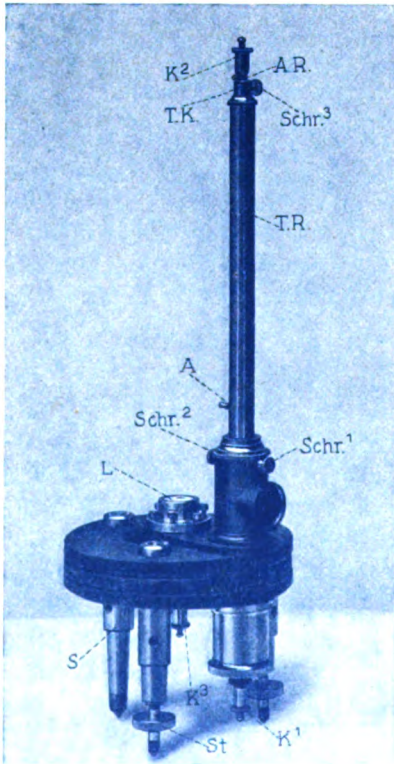
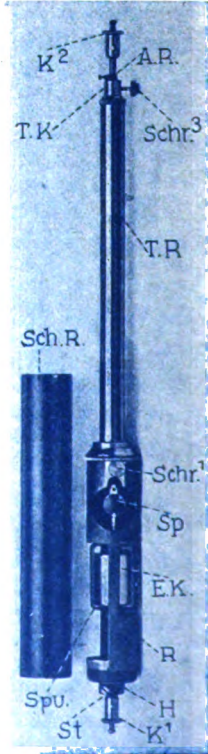
Physik.-mech. Institut von Prof. Dr. Max Th. Edelmann & Sohn
 München, Nymphenburger Str. 82

Hochempfindliches Drehspulen-Galvanometer mit Extra-Einsatz

Einsatz mit hoher Windungszahl:
 Stromempfindlichkeit: ca. 5×10^{-10} Ampere = 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand
 Ballistische Empfindlichkeit: ca. $1,2 \times 10^{-3}$ Coulomb = 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand
 Widerstand der Drehspule ca. 450 Ohm
 Dämpfungswiderstand ca. 15000 bis 20000 Ohm

Einsatz mit niedriger Windungszahl für Thermostrome:
 Stromempfindlichkeit: ca. 8×10^{-9} Ampere = 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand
 Widerstand der Drehspule ca. 8 Ohm
 Dämpfungswiderstand ca. 100–150 Ohm

Kat. 35, Spezialliste Nr. 32 über Saltengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisions-Schulapparate gratis und franko

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 17

1. September 1930
Redaktionsschluß für Nr. 19 am 10. September 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

S. Kikuchi, Beugung der Materiestrahlen. Mit Tafel XXIV und XXV. S. 777.

Originalmitteilungen:

E. Rumpf, Über interferometrische Messungen des Tetra-bromkohlenstoff-Moleküles. S. 791.
L. A. Woodward, Über den Raman-Effekt an Lösungen schwach ionisierter Salze. S. 792.

Vorträge von der 11. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 15. und 16. Juni 1930 in Halle a./S.

M. Wien, Über Hochfrequenzmessungen nach der Barretter-Methode. S. 793.
P. Debye und H. Menke, Bestimmung der inneren Struktur

von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen. S. 797.

E. Nähring, Die Totalreflexion der Röntgenstrahlen. S. 799.

G. Joos, Die Jenaer Wiederholung des Michelson-Versuchs. Mit Tafel XXVI. S. 801.

Cl. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, Die Polarisation der Ramanstrahlung in Kristallen. S. 801.

K. Schnetzler, Untersuchungen an Linienspektren von Kristallen. S. 802.

G. Podolanski, Die Polarisation zweier Wasserstoffatome im Grundzustand. S. 803.

H. Lucas, Zur quantitativen Spektralanalyse der Alkalien. S. 803.

M. Herzberger, Über nahfeldscharfe Abbildung. S. 805.

F. Weigert, Eine neue Gruppe von Lichtwirkungen. S. 806.

R. Hermann, Widerstand von Platte und Rohr bei hohen Reynoldsschen Zahlen. S. 806.

Besprechungen:

K. Rosenberg, Lehrbuch der Physik. S. 807.

F. Körner, Lehrbuch der Physik. S. 807.

L. Watrinet u. J. Eich, Physik der Arbeitsschule. S. 807.

G. Mahler, Physikalische Aufgabensammlung. S. 807.

H. G. Möller, Behandlung von Schwingungsaufgaben mit komplexen Amplituden und mit Vektoren. S. 808.

H. G. Möller, Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen. Dritte, vollst. umgearb. Auflage. S. 808.

Personalien. S. 808.

Gesuche. S. 808.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Beugung der Materiestrahlen.

Von Seishi Kikuchi.

Mit Tafel XXIV und XXV.

§ 1. Einleitung.

Seit Davisson und Germer entdeckt haben, daß die Elektronenstrahlen durch einen Nickeltkristall gebeugt werden, gerade so wie Röntgenstrahlen durch ein Kristallgitter, haben verschiedene Autoren an diesem Problem experimentell bzw. theoretisch gearbeitet. Sie lieferten nicht nur die direkten Nachweise der Wellennatur der Materie, sondern wiesen auch die Richtigkeit der de Broglieschen Beziehung $\lambda = \frac{h}{p}$, zwischen dem Impuls des Elektrons und der Wellenlänge der entsprechenden Wellen nach. Dabei hat man den Brechungsindex des betreffenden Kristalls für den Elektronenstrahl eingeführt, der sehr nahe mit den mittleren inneren Potentialen des Kristalles zusammenhängt. Es sind auch schon einige Versuche gemacht worden, durch die Intensitätsmessungen

der reflektierten Strahlen den Atomformfaktor für den Elektronenstrahl zu ermitteln, der mit der Potentialverteilung innerhalb des Kristallgitters und mit dem Atomformfaktor für den Röntgenstrahl in naher Beziehung steht. Die Wellennatur von Protonen und Atomkernen wurde auch vor kurzem experimentell erwiesen, und es ist festgestellt worden, daß die Wellenlänge auch durch $\lambda = \frac{h}{p}$ gegeben ist.

Der folgende Bericht behandelt im ersten Teil die experimentellen Ergebnisse in betreff der Elektronenstrahlen, im zweiten Teil der Protonen und Atomkerne und zum Schluß sind einige Bemerkungen über die Polarisation des Materiestrahls gegeben. Was die theoretische Seite dieses Problems betrifft, so ist es leider unmöglich, diese in dem vorliegenden kurzen Bericht zu behandeln. Sie ist erst erklärt, wenn man die Schrödingersche Gleichung im periodischen Potentialfeld bei geeigneter Grenzbedingung löst. In diesem Fall ist die Potentialver-

teilung innerhalb des Kristalls Hauptsache, während bei Röntgenstrahlen die Ladungsverteilung vor allem wichtig ist. Bethe (1) hat dies annäherungsweise durchgeführt und hat viele wichtige Resultate bekommen, die im folgenden ab und zu zitiert werden. Seine Arbeit zeigt auch, daß die gewöhnlichen, rein wellenkinematischen Betrachtungen zu Recht bestehen, wenn man sie auf die kinematischen Beziehungen zwischen den einfallenden und reflektierten Strahlen beschränkt. Man kann sie kurz wie folgt zusammenfassen:

Wir ordnen einem Elektronenstrahl von der Geschwindigkeit v eine ebene Welle von der Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{mv}$ zu, wobei h die Plancksche Konstante, m die Masse des Elektrons ist. Wenn diese Welle auf den Kristall fällt, streut jedes Molekül oder Atom des Kristalls sie in gleicher Phase, so daß die gestreuten Strahlen miteinander interferieren. So tritt die selektive Reflexion auf ebenso wie bei den Röntgenstrahlen. Der Brechungsindex für die Elektronenstrahlen μ ist durch die Gleichung

$$\mu = \sqrt{\frac{E + V_0}{E}} \quad (1)$$

definiert, wobei E die Energie des primären Strahles in Volt, V_0 das mittlere innere Potential des Kristalls für ein Elektron bezeichnet. Die Bedingung, der die Richtung des einfallenden bzw. des selektiv reflektierten Strahles genügen muß, ist durch die den Brechungsindex mit berücksichtigende Lauesche bzw. Braggsche Beziehung gegeben. Insbesondere lautet die letztere, die oft bei der Ausrechnung des Brechungsindex gebraucht wird,

$$2d\sqrt{\mu^2 - \cos^2\Theta} = n\lambda, \quad (2)$$

wobei bekanntlich d die Gitterkonstante, Θ den Glanzwinkel, λ die Wellenlänge, n eine ganze Zahl bezeichnet. Beim Eintritt in den Kristall und Austritt aus dem Kristall erfährt der Strahl eine Brechung. Zwischen den Richtungen dieser letzten Welle und der einfallenden Welle besteht die Fresnelsche Formel

$$\frac{\sin\Theta_v}{\sin\Theta_k} = \mu^1, \quad (3)$$

Θ_v , Θ_k bezeichnen die Winkel zwischen der Normal zu der Oberfläche des Kristalls und dem Ausbreitungsvektor der Welle im Vakuum und im

Kristall; μ ist Brechungsindex, der durch Gleichung (1) definiert ist. Man hat also auch ein Phänomen zu erwarten, das ganz der Totalreflexion der Lichtwellen analog ist.

Teil I.

Experimente über Elektronen.

Es erscheint hier zweckmäßig, die Erscheinungen nach ihrer Art in drei Gruppen zu teilen:

- a) Beugung durch einen Einkristall;
 - b) Beugung durch Mischkristalle;
 - c) Beugung durch ein einzelnes Molekül.
- a) Beugung durch einen Einkristall.

§ 2. Das Experiment von Davisson und Germer.

Das Beugungsphänomen von Elektronenstrahlen durch einen Kristall ist zuerst von Davisson und Germer (2) entdeckt worden. Sie haben dabei drei verschiedene Arten von Interferenzerscheinungen gefunden. Nämlich, diejenigen, die je vom Raumgitter, vom Ebenengitter und von den Gasmolekülen, die von dem Metall adsorbiert sind, herrühren.

1. Raumgitterinterferenz. Das Phänomen ist ganz der Laueschen Raumgitterinterferenz bzw. der Braggschen Reflexion des Röntgenstrahles analog. Davisson und Germer haben zuerst die Elektronen senkrecht auf die (111)-Fläche des Nিকেleinkristalles fallen lassen und haben die Interferenzmaxima in den drei Ebenen gesucht, die Einfallrichtung und (111)-, (110)- bzw. 100-Achse enthalten. Unterhalb der Geschwindigkeit von 370 Volt sind mehr als 20 Strahlen entsprechend den Laue-Flecken gefunden worden. Nachher hat man die Einfallrichtung in der (110) Ebene variieren lassen und sozusagen die Braggsche Reflexion von der (111) Ebene bei verschiedenem Einfallswinkel beobachtet. Besteht so qualitativ betrachtet vollkommene Analogie zwischen der Reflexion von Elektronen und von Röntgenstrahlen, so ist quantitativ nur teilweise Analogie vorhanden. Nämlich die Lage der Maxima bzw. die Werte von Θ , die man beobachtete, stimmen nicht mit denjenigen überein, die man aus der gewöhnlichen Laueschen bzw. Braggschen Beziehung (ohne Berücksichtigung des Brechungsindex) und der Beziehung

$\lambda = \frac{h}{mv}$ erwarten konnte. Um diese Dis-

krepanz zu erklären, haben Davisson und Germer zuerst eine ganz phänomenologische Hypothese eingeführt, nämlich, daß das Kristallgitter gegenüber den Elektronenstrahlen eine scheinbare Kontraktion erfährt. Eine andere Erklärung wurde von Eckart gemacht, indem er phäno-

1) Tatsächlich ist die Sache nicht so einfach. Für eine einfallende Welle können unendlich viele Ebenenwellen innerhalb des Kristalls entstehen, aber im allgemeinen ist eine ihrer Amplituden sehr groß gegenüber den übrigen. Zwischen dieser und der einfallenden Welle besteht die Beziehung (3).

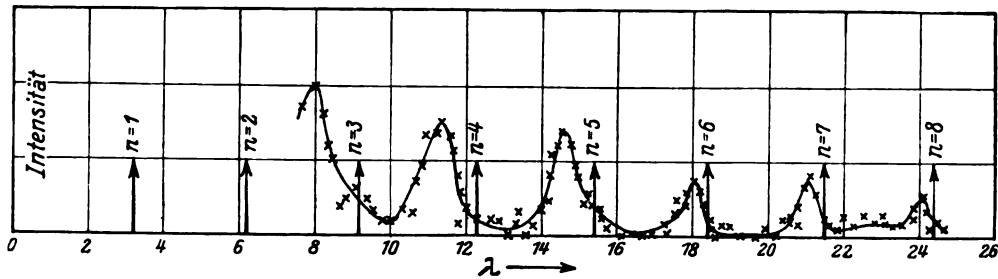


Fig. 1.

menologisch den Brechungsindex der Materiewellen einführte. Unabhängig davon hat Bethe(1) gezeigt, daß ein Brechungsindex direkt von der Wellenmechanik gefordert wird.

Dieser Sachverhalt ist bei der Bragg'schen Reflexion sehr gut einzusehen. Die Bedingung dafür, daß die selektive Reflexion stattfindet, ist im Fall $\mu = 1$ durch $2d \sin \Theta = n\lambda$ gegeben. Es ist also bei einem bestimmten Wert von Θ das λ , für das die Selektivreflexion stattfindet, gegeben durch $\frac{2d \sin \Theta}{n}$, wobei $n = 1, 2 \dots$ ist.

Fig. 1¹⁾ zeigt die Änderung der Intensität der Reflexion mit λ , wobei der Reflexionswinkel 11° war. Die Pfeile zeigen die Stellen, wo $\lambda = \frac{2d \sin \Theta}{n}$

ist, also die Stellen, wo man Intensitätsmaxima erwarten sollte. Wie man sieht, stimmen sie nicht mit den Maxima der Kurve überein. Diese Diskrepanz läßt sich, wie oben gesagt, durch die Einführung des Brechungsindex sehr gut erklären. Aber es war noch nicht von vornherein klar, welchem Pfeil das jeweilige Maximum zuzuordnen war. Davisson und Germer haben zuerst zwei Alternativen vorgeschlagen, indem sie das erste Maximum $n = 2$ oder $n = 3$ zuzuordnen und über die Plausibilität beider Zuordnungen sich auseinandergesetzt haben. Bethe(1) hat durch theoretische Überlegung gezeigt, daß ihr zweiter Vorschlag, nämlich das erste Maximum dem $n = 3$ zuzuordnen, zutreffend ist. Die Plausibilität dieser Zuordnung beruht auf dem folgenden Grund. Man kann aus (2) μ berechnen, indem man irgendeine Zuordnung trifft. Man bekommt $\mu < 1$ oder $\mu > 1$, je nachdem man die erste oder zweite Zuordnung wählt. Nun ist das durch Bethe berechnete mittlere Potential innerhalb des Kristallgitters größer als 0, und das stimmt ganz gut mit der Tatsache überein, daß man eine positive Arbeit braucht, um ein Elektron aus dem Metall zu lösen²⁾. Es muß also nach (1) μ größer als 1 sein, wie es aus der zweiten Zuordnung folgt. Zuerst haben

Davisson und Germer die zweite Alternative deshalb abgelehnt, weil dann eine gewisse Anzahl von reflektierten Strahlen, die beobachtet werden müßten, fehlte. Bethe hat dies weiter durch die Totalreflexion erklärt. Nämlich die Strahlen, die streifend vom Kristall nach außen gerichtet sind, erfahren die Totalreflexion an der Oberfläche und werden nicht beobachtet.

Die Werte von μ als Funktion von E — Energie des primären Strahls — sind gegeben aus (1): nämlich $\mu = \left(1 + \frac{V_0}{E}\right)^{1/2}$. Nach den Versuchen

von Davisson und Germer ist μ für E oberhalb von 150 Volt sehr gut durch diese Gleichung wiedergegeben, wenn man $V_0 = 18$ Volt setzt. Die theoretisch berechneten Werte von Bethe geben auch 18 Volt für einen Nickelkristall, ganz in Übereinstimmung mit dem obigen beobachteten Wert. Unterhalb von 150 Volt aber sind die beobachteten Werte von μ sehr unregelmäßig; es gibt ein der anomalen Dispersion des Lichtes ähnliches Phänomen. Die Erklärung dieser Erscheinung konnten sie nicht geben. Rupp hat ebenfalls in seiner Arbeit, über die noch berichtet wird, diese Anomalie nicht finden können. Es ist also sehr wünschenswert, diesen Punkt experimentell genau festzustellen.

Die genauere Untersuchung von Davisson und Germer zeigt, daß es in Fig. 1 noch kleine Maxima gibt, die genau mit den Pfeilen zusammenfallen. Davisson und Germer haben dies wie folgt erklärt. Die Oberfläche von Kristallen ist wohl nicht eine Ebene, sondern besteht aus vielen kleinen Ebenen, deren Höhen um das Vielfache von d verschieden sind, und die Strahlen, die von der Ebene von verschiedenen Höhen reflektieren, interferieren miteinander; dabei ist von einem Brechungsindex sicher keine Rede.

2. Ebenengitterinterferenz. Wie oben gesagt, haben Davisson und Germer neben der gewöhnlichen Laue-Interferenz auch diejenige, die nur von einer Schicht der Atome an der Oberfläche herrührt, beobachtet. Diese Tatsache, die man bei den Röntgenstrahlen nicht beobachtet hat, kommt dadurch zustande, daß die Absorption bei den Elektronenstrahlen viel

1) Die Figur ist aus der Arbeit Davisson und Germer entnommen.

2) Siehe § 9.

größer ist als diejenige bei Röntgenstrahlen. Die Elektronen können nur ein paar Schichten tief von der Oberfläche aus eindringen, und die Zahl der an der Reflexion beteiligten Ebenen ist nicht groß genug, um die Raumgitterinterferenz vollkommen zu machen. Die Bedingung für die Interferenz ist dabei gegeben durch

$$d(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = n\lambda, \quad (4)$$

wobei d den Abstand zwischen den Reihen von Atomen in der Ebene senkrecht zur Einfallsebene, θ_1 , θ_2 die Winkel zwischen der Normale der Ebene und der Einfalls- bzw. Reflexionsrichtung, n eine ganze Zahl bezeichnen. Es ist zu erwarten, daß der Brechungsindex hier keine Rolle spielen wird, und das ist wirklich der Fall. Die Lage des Maximums stimmt ganz gut mit derjenigen überein, die man aus (4) erwartet hat. Die Intensität der reflektierten Strahlen von dieser Art hängt sehr empfindlich von dem Zustand der Oberfläche ab. Um ein deutliches Maximum zu bekommen, muß man vorher den Kristall durch Erhitzen sorgfältig entgasen.

3. **Influenz der von dem Metall adsorbierten Gase.** Davisson und Germer haben noch einige Interferenzmaxima beobachtet, die sich weder auf die Ebenengitterlinien noch auf die Raumgitterlinien zurückführen lassen. Man hat festgestellt, daß sie von den Gasmolekülen im Metall herrühren. Man kann sie noch weiter in zwei Arten teilen: nämlich in diejenigen, die von einer Schicht von Gasmolekülen an der Oberfläche stammen und in diejenigen, die von den innerhalb des Kristalls absorbierten Molekülen herrühren.

Interferenzmaxima von diesen beiden Arten verschwinden vollkommen, wenn man den Kristall erhitzt und entgast. Wenn man ihn aber nach dem Erhitzen wieder auf Zimmertemperatur abkühlt und so bleiben läßt, treten zuerst die Maxima der ersten Art allmählich mit der Zeit hervor. Daß das von einer allmählichen Adsorption von Gas durch das Metall kommt, kann man dadurch sehen, daß mit dem Grad des Vakuums die Geschwindigkeit dieses Zuwachses abnimmt. Die Lage des Maximums dieser Art hängt eng zusammen mit derjenigen des Ebenengitterinterferenzmaximums. Die nähere Untersuchung über diesen Zusammenhang bietet die Möglichkeit, die Anordnung der Gasmoleküle zu untersuchen.

Wenn die Intensität dieser Strahlen zunimmt, nimmt diejenige der Ebenengitterlinien ab, wie man wohl erwarten kann. Und wenn die letztere ungefähr ein Fünftel von ihrer maximalen Intensität (ohne Gas) erreicht hat, gelangt die erstere zu ihrer maximalen Intensität, und wenn das Metall zu viel Gas adsorbiert hat, verschwinden

sie beide. Dazu treten aber die Interferenzmaxima von zweiter Art. Die Interferenzen dieser Art sind noch nicht viel untersucht worden. Aber es ist sicher, daß sie von den Gasmolekülen im Metall herrühren und daß diese auch regelmäßig im Metall angeordnet sind.

Sehr interessante Diskussionen darüber und über damit zusammenhängende Fragen, die von Davisson und Germer (2, 3) gemacht worden sind, können in diesem kurzen Bericht leider nicht besprochen werden. Es sei nur bemerkt, daß man hier eine sehr fruchtbare Methode gefunden hat, um den Mechanismus der Gasadsorption zu untersuchen.

4. An dieser Stelle seien noch einige der von Davisson und Germer beobachteten Tatsachen berichtet.

a) In den meisten Fällen haben Davisson und Germer nur diejenigen Elektronen beobachtet, die bei der Reflexion fast keinen Energieverlust erleiden. Es ist interessant zu sehen, wie die Geschwindigkeit zwischen den austretenden Elektronen verteilt ist. Es bestehen Verschiedenheiten in beiden Fällen, nämlich bei den selektiv-reflektierten Strahlen und bei den gestreuten Strahlen, die sozusagen den Untergrund der Laue-Flecken bilden. Im ersten Fall gibt es viel mehr Elektronen, die die primäre Energie beibehalten als im zweiten Fall.

β) Das „Auflösungsvermögen“ eines Kristalles für die Elektronenstrahlen ist viel kleiner als das für Röntgenstrahlen. Ein Interferenzmaximum, das sich bei einem gewissen Wert von λ am deutlichsten beobachten ließ, kann man bei einem von diesem ziemlich verschiedenen Wert von λ noch beobachten. Dabei verschiebt sich die Lage des Maximum. Sei $\Delta\lambda$ der Bereich von Wellenlängen, innerhalb deren man ein Maximum beobachten kann, so beträgt der Wert $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0,25$ bei der Elektronengeschwindigkeit von 54 Volt, verkleinert sich allmählich mit wachsender Geschwindigkeit und beträgt 0,07 bei 300 Volt. Man könnte denken, daß dies daher kommt, daß die Extinktion bei den Elektronenstrahlen viel größer ist als bei den Röntgenstrahlen, aber das ist nicht der Fall. Da eine Schicht von Atomen sehr viele Reihen von ihnen enthält, muß ein Interferenzmaximum, das vom Raumgitter herrührt, doch ganz scharf sein. Davisson und Germer haben vorgeschlagen, anzunehmen, daß eine Schicht von Atomen nicht als Ganzes, sondern teilweise wirke, wobei jede Teilschicht fünf oder sechs Reihen enthält.

Nach der Betheschen dynamischen Theorie (1) beträgt $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ ungefähr 0,01. Das ist jedoch zu klein, um diese Tatsache zu erklären.

7) Ein quantitativer Versuch über den Effekt der Temperatur ist noch nicht gemacht. Davisson und Germer haben nur qualitativ gezeigt, daß die Intensität der reflektierten Strahlen bei hoher Temperatur viel kleiner ist als bei tiefer. Das kommt vielleicht von der Vermehrung der Wärmebewegung der Moleküle im Gitter mit der steigenden Temperatur, gerade so wie bei Röntgenstrahlen.

§ 3. Die weitere Entwicklung der Versuche am Einkristall.

Nach dem Versuch von Davisson und Germer hat C. D. Rose (4) dasselbe Experiment mit einem Aluminium-Einkristall gemacht. Die Meßgenauigkeit war dabei viel kleiner als die bei Davisson und Germer. Er hat das Resultat erhalten, daß V_0 für Al nicht größer als 4 Volt sein kann.

Rupp (5) hat dann dieselben Versuche mit Ni , Cu , Ag , Au , Al und Pb , und später noch mit KCl , $NaCl$, KBr (6) angestellt. Das Verfahren zur Herstellung des Metallkristalls war bei seinem Versuch sehr bemerkenswert. Im Hochvakuum wird das gewünschte Metall in einem Wolframschiffchen verdampft. Der Metaldampf wird auf einem dünnen Wolframblech niedergeschlagen. Die Schichtdicke mag in der Größenordnung von 10^{-4} cm liegen. Die aufgedampfte Schicht wird im Hochvakuum gegläht, in die Versuchsröhre eingesetzt und dort durch Elektronenbeschleunigung nochmals stark erhitzt. So findet man, daß ein großer Teil der Metallkriställchen sich so orientiert hat, daß die (111)-Fläche parallel zur Schichtfläche liegt. Sein Ergebnis zeigte, daß der Wert von V_0 für verschiedene Metalle zwischen 10 und 20 Volt liegt. Der Wert für Ni stimmt sehr gut überein mit demjenigen von Davisson und Germer. Für Al hat er den Wert von 17 Volt bekommen, der dem Ergebnis von Rose widerspricht. Daß er keine anomale Dispersion beobachten konnte, ist schon oben gesagt.

Beim Versuch mit den Isolatoren hat Rupp die Selektivreflexion auch sehr deutlich beobachtet, und gefunden, daß der Wert von V_0 für $NaCl$, KCl , KBr gleich Null ist innerhalb der Versuchsfehlerarten.

Beim Versuch von Rose und Rupp, sowie bei Davisson und Germer war die Energie des Elektron unterhalb von ein paar Hundert Volt. Derartige Experimente mit viel schnelleren Elektronen sind von Nishikawa und dem Verfasser (7) gemacht worden, indem sie die Strahlen von 10—80 Kilovolt einmal durch ein dünnes Glimmerblättchen gehen ließen und ein andermal streifend auf die Spaltfläche von $CaCO_3$ und Topaz fallen ließen. In beiden Fällen wurden

viele Laue-Flecken auf den Platten beobachtet¹⁾. Dabei hat man noch eine andere Art von Interferenzfiguren gefunden, nämlich weiße und schwarze Linien, worauf wir im nächsten Paragraphen zurückkommen wollen. Das Experiment auf die Spaltfläche mit schnellen Elektronen ist noch von A. G. Emslie (8) weitergeführt worden. Er hat aus den Lagen der Flecke geschlossen, daß das mittlere Potential für $CaCO_3$ 22 Volt und für Antimon 25 Volt sein muß. Vor einiger Zeit hat Yamaguchi (9)²⁾ ein sehr interessantes Experiment für die Bestimmung von μ für Glimmer angestellt, indem er die Reflexion von einer absichtlich verbogenen Spaltfläche von Glimmer beobachtete. Das Glimmerblättchen war so gebogen, daß es eine zirkuläre Zylinderfläche bildete und die primären Strahlen wurden streifend auf der Fläche senkrecht zur Achse des Zylinders einfallen gelassen. Der Winkel, unter dem die parallelen, monochromatischen primären Strahlen auf die Oberfläche treffen, ist also verschieden von Stelle zu Stelle. Der Effekt ist derselbe, als ob man einen Kristall mit ebener Oberfläche während der Belichtungszeit um eine Achse dreht: also die Drehkristallmethode, die man schon bei der Röntgenstrahlenanalyse kannte. So ist es ihm gelungen, 11 Linien, entsprechend den verschiedenen Ordnungen der Reflexion von der (001)-Ebene (Spaltfläche: $d = 10 \text{ \AA}$) auf der photographischen Platte, die 15 cm hinter dem Glimmer lag, zu bekommen. (Bild I.) Die Energie der primären Strahlen wurde zwischen 20—60 Kilovolt variiert. Er hat zwei symmetrisch gelegene Glimmerblättchen benutzt, so daß das Spektrum nach beiden Seiten der primären Strahlen symmetrisch auftritt. Bild I zeigt eine von seinen Aufnahmen. Nun ist die Bedingung für die Reflexion ohne Berücksichtigung des Brechungsindex durch $2d \sin \theta = n\lambda$ gegeben. Der Winkel θ läßt sich aus dem Bild und aus der Entfernung vom Kristall zur Platte ohne weiteres berechnen und λ und d ist schon bekannt. Wenn $V_0 = 0$ wäre, dann könnte man also für jede Linie des Bildes ohne weiteres die Ordnung der Reflexion n ausrechnen. Er hat dabei gefunden, ebenso wie bei dem Versuch von Emslie, daß n nicht als ganze Zahl herauskommt. Das legt den Gedanken nahe, daß μ für Glimmer nicht gleich 1 ist. Nun muß man irgendeine Zuordnung von dem Wertsystem von n zu den Linien treffen, und dabei muß die richtige Zuordnung so sein, daß die gerechneten Werte von μ für die ver-

1) Der Versuch mit dem dünnen Glimmerblättchen wird im nächsten Paragraphen berichtet.

2) An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Nishikawa für seine Güte, mir die Ergebnisse der Versuche in seinem Laboratorium vor dem Erscheinen mitzuteilen, meinen besten Dank aussprechen.

schiedenen Linien gleich sind. Das läßt sich, wie er gezeigt hat, ganz eindeutig machen. Für verschiedene λ hat μ natürlich verschiedene Werte, aber das mittlere, innere Potential V_0 hat immer denselben Wert. Er hat dafür ungefähr 10 Volt bekommen.

Es ist bemerkenswert, daß die Werte von V_0 für die verschiedenen Isolatoren nach Rupp, Emslie und Yamaguchi ziemlich verschiedene Werte gaben.

§ 4. Beugung beim Durchgang durch ein dünnes Glimmerblättchen¹⁾.

Die Beugung von schnellen Elektronen beim Durchgang durch ein dünnes Glimmerblättchen wurde von Nishikawa und dem Verfasser (10) untersucht. Die Strahlen sind in einem gewöhnlichen Kathodenstrahlrohr durch die Gasentladung erzeugt und nachdem sie durch ein Magnetfeld monochromatisiert worden sind, gehen sie durch ein dünnes Glimmerblättchen senkrecht zur Spaltfläche und fallen auf die photographische Platte, die 15 cm hinter dem Blättchen liegt. Die Energie der Elektronen wurde von 10 bis 80 Kilovolt variiert.

Bild II zeigt das Interferenzbild mit einem so dünnen Blatt, daß keine Interferenzfarbe beobachtbar ist. Der Verfasser hat das Bild so gedeutet, daß es vom zweidimensionalen Gitter herrührt, indem er vorausgesetzt hat, daß das Blättchen so dünn war, daß die Zahl der Atomschichten nicht groß genug war, um den dreidimensionalen Effekt vollkommen zu machen. Aus der Röntgenstrahlenanalyse ist es bekannt, daß die Moleküle in der Netzebene parallel zu einer Spaltfläche in einem gleichschenkligen Triangel angeordnet sind, wobei der Abstand benachbarter Moleküle $5,17 \text{ \AA}$ beträgt. Aus dem Bild sieht man leicht, daß es gerade von einem Ebenengitter von solcher Art herrührt. Der Abstand benachbarter Moleküle, berechnet aus dem Bild und der gebrauchten Wellenlänge, gibt $5,18 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit dem oben gegebenen Wert.

Diese Ansicht ist aber nicht ganz einwandfrei. Es ist bedenklich, daß der dreidimensionale Effekt nicht hervortritt, wo das Blättchen nach der Abschätzung ungefähr aus 50 Atomschichten besteht. Im Anschluß an die Arbeit von Linik hat Bragg (11) eine zwanglosere Erklärung vorgeschlagen. Es ist die folgende: Es ist sehr schwer, eine so dünne Schicht ganz flach (und ohne viele kleine Runzeln) auf den Spalt zu

1) In diesem Fall heben sich die beiden Effekte, die einerseits durch die Änderung der Wellenlänge innerhalb des Kristalls und andererseits durch die Refraktion beim Austritt hervorgerufen werden, gegenseitig auf.

setzen. Also gerade so wie beim Versuch von Yamaguchi äquivalent mit der Drehkristallmethode, die man schon oft bei der Röntgenstrahlenanalyse gebraucht hat. (Beim Versuch von Yamaguchi ist das Blatt absichtlich gebogen um eine Achse und das ist äquivalent mit der Drehung um eine Achse. In diesem Falle ist es der Drehung im Raum äquivalent.) Wie bekannt, bekommt man dann ein ganz anderes Interferenzbild als das Lauesche. Die einfache Überlegung zeigt noch, daß, wenn der nächste Abstand der Moleküle in benachbarten Netzebenen groß ist gegenüber dem Abstand benachbarter Moleküle in derselben Netzebene, die Drehung um einen sehr kleinen Winkel schon genügt, um den Effekt zu erzeugen. Das ist gerade der Fall beim Glimmer. Und eben darum stimmt das Interferenzbild fast überein mit demjenigen, das sich nach der ersten Ansicht erwarten läßt. Um experimentell festzustellen, welche von beiden Ansichten richtig ist, muß man einerseits die Dicke des Blättchens genau messen und andererseits die Intensitätsverteilung zwischen den Flecken genau untersuchen.

Wenn das Blättchen dicker wird¹⁾, bekommt man das Bild, das in Bild III gezeigt ist. Man sieht deutlich die Laue-Flecken in konzentrische Kreise angeordnet. Die genaue Analyse der Laue-Flecken ist von Matzuka und Shinohara (12) weitergeführt, und entsprechend jedem Flecken ist eine Netzebene gefunden, die ihn erzeugt hat. Die Lage der Flecken stimmt sehr gut überein mit derjenigen, die man aus der Struktur des Glimmers, die man durch Röntgenanalyse schon kennt, erwartet.

Betrachtet man das Bild III, so fällt auf, daß die Bildebene von einem System schwarzer und weißer Linien durchzogen ist. Das sieht man in Bild IV noch deutlicher. Im allgemeinen läuft eine schwarze Linie parallel zu einer weißen, und zwar liegt die weiße immer näher an dem Schnittpunkt der primären Strahlen mit der Bildebene. Durch einen Laue-Flecken läuft immer eine schwarze Linie senkrecht zu der Verbindungslinie des Fleckens und des Schnittpunktes der primären Strahlen mit der Bildebene. Diese neuartige Figur läßt sich wie folgt erklären.

Wir nehmen an, das Glimmerblättchen sei so dick, daß ein bestimmter Bruchteil der Elektronen durch einen unelastischen Zusammenstoß eine inkohärente Streuung erfährt. Dabei ist der Energieverlust klein gegenüber der Gesamtenergie, so daß man die Änderung der Wellenlänge nicht zu berücksichtigen braucht. Ein Teil dieser gestreuten Elektronen BO (Fig. 2) wird

1) In diesem Fall kann man das Blättchen ohne Runzeln auf den Spalt setzen.

unter dem Glanzwinkel Θ auf die Netzebene N auftreffen, wo er ganz wie bei der Bragg'schen Reflexion reflektiert wird, um dann bei C' die photographische Platte PP' zu erreichen. Alle unter dem Glanzwinkel Θ reflektierten Elektronen werden so auf der photographischen Platte eine

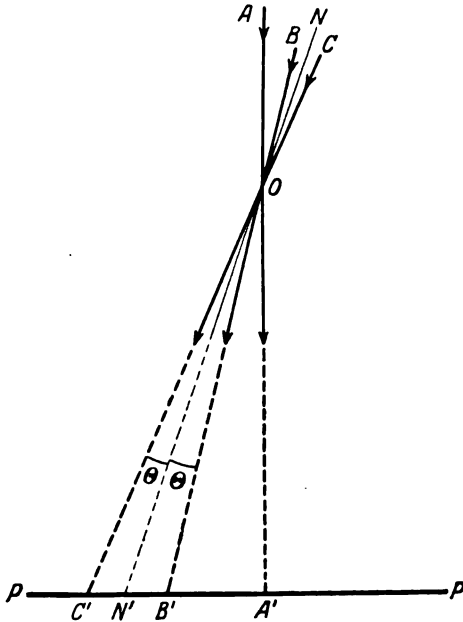


Fig. 2.

Linienspur hinterlassen, und diese Spur ist eine schwarze Linie. In der Tat ist sie Schnittlinie von einem Kegel und einer Ebene. Aber, da Θ klein ist, sieht sie wie eine gerade Linie aus.

Weißer Linien entstehen dadurch, daß der Strahl BO an den Ort seiner Verlängerung B' nicht gelangen kann, und es wird sich daher dort eine weiße Spur aus den über die ganze Platte diffus gestreuten Elektronen herausheben. In der Tat müssen wir noch denjenigen Teil der gestreuten Elektronen berücksichtigen, der die Richtung CO hat. Es ist klar, daß er gerade umgekehrt an B' eine schwarze und an C' eine weiße Linie erzeugen wird. Daher sollte, wenn die Intensitäten der gestreuten Strahlen in den beiden Richtungen BO und CO gleich sind, keine solche Figur erscheinen. Aber weil die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron, das um einen größeren Winkel abgelenkt wird¹⁾, im allgemeinen kleiner ist als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es um einen kleineren Winkel abgelenkt wird, ist die Intensität in BO größer als in CO . Die Differenz beider Effekte also gibt eine schwarze Linie an C' und eine weiße an B' . Damit ist auch zu verstehen, daß die weiße Linie

immer näher an A' liegt. Es ist also zu jeder Netzebene ein Paar schwarze und weiße Linien zugeordnet. Die Schnittlinie von einer Netzebene mit der Bildebene läuft in der Mitte der zugehörigen schwarzen und weißen Linien. Sie stellen die Symmetrieeigenschaft des Kristalls ganz deutlich dar.

Aus Fig. 2 sieht man leicht, daß $C'B' = 2\Theta D$, wo D den Abstand zwischen Blättchen und Platte bezeichnet. Daraus bekommt man mit der Bragg'schen Beziehung $2d\Theta = n$

$$C'B' = \frac{n\lambda D}{d}. \quad (5)$$

Für die verschiedenen n gibt es ein Paar von schwarzen und weißen Linien, und daher ist zu erwarten, daß es für eine gewisse Ebene ein System von Linien-Paaren, die dicht nebeneinander parallel laufen, gibt. In Bild IV kann man deutlich ein paar solcher Figuren sehen.

Matsukawa und Shinohara haben mehr als 80 Paare für verschiedene Ebenen beobachtet. Die Werte von d für jede Ebene berechnet aus (5) stimmen ganz gut überein mit denen aus dem Röntgenspektrogramm.

Wenn BO mit AO zusammenfällt, dann ist es klar, daß ein Laue-Flecken in C' erscheint, und mithin ist die Tatsache auch zu verstehen, daß durch jeden Laue-Flecken eine schwarze Linie läuft. Diese Tatsache hilft sehr bei der Analyse von Laue-Flecken. So scheint die oben gegebene Erklärung dieser Figur ganz befriedigend zu sein. Aber die Tatsache, die im folgenden berichtet wird, läßt sich durch diese einfache Vorstellung nicht erklären.

Nämlich: Nach der oben gegebenen Erklärung ist zu erwarten, daß, wenn eine Netzebene N in Fig. 2 parallel zu dem Primärstrahl eingestellt wird, die Intensität beider Strahlen BO und CO , wie es aus der Symmetrieüberlegung klar ist, gleich sein müsse und infolgedessen die Linien, wie oben gesagt, verschwinden müßten. Aber tatsächlich ist das nicht der Fall. Es ist noch ein breiter Streifen beobachtbar, dessen Breite dem Abstand zwischen den weißen und schwarzen Linien — also $B'C'$ in Fig. 2 — entspricht. In Bild IV sieht man drei solcher Streifen, die sich in der Mitte der Bildebene miteinander im Winkel von 60° kreuzen. Sie gehören zu (010)-, (331)- und ($\bar{3}\bar{1}$)-Ebene. Wie man sieht, gibt es weder schwarze noch weiße Linien, sondern es sind breite, dunkle Streifen beobachtbar. Nicht jede Ebene hat diese Eigenschaft: Es scheint, daß die Ebenen mit der großen Gitterkonstante d dazu neigen, diese Eigenschaft zu haben. Matsukawa und Shinohara haben an diesem merkwürdigen Phänomenen weitergearbeitet, und haben gefunden, daß ein Streifen

1) Inkohärenzstreuung.

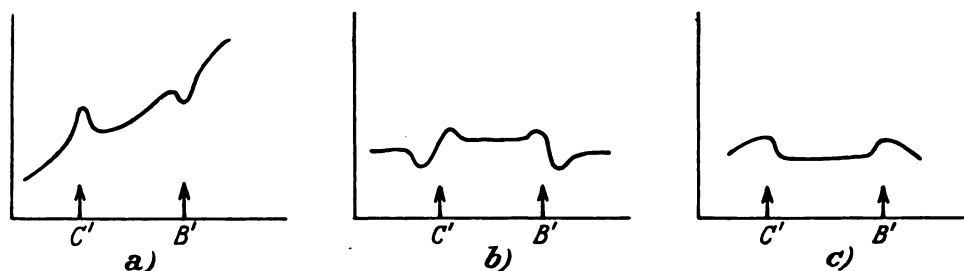


Fig. 3.

in der Mitte der Bildebene ein wenig andere Züge bietet als in der Nähe vom Rande des Bildes. Nämlich: Er ist in der Mitte innerhalb des Streifens heller als die Umgebung und umgekehrt in der Nähe vom Rand dunkler als die Umgebung. Fig. 3 zeigt schematisch die Ergebnisse der Photometrie. a) zeigt ein gewöhnliches Paar von schwarzen und weißen Linien, b) zeigt das Verhalten des Streifens an dem Rande und c) dasselbe in der Mitte. In den letzten beiden Fällen ist er zwar symmetrisch nach beiden Seiten, aber die Effekte von BO und CO heben sich nicht gegenseitig auf. Die Pfeile zeigen die Stelle entsprechend B' und C' . Es gibt, wie gesagt, noch keine vernünftige Erklärung dafür. Die genaue theoretische Behandlung dieses Phänomens ist sehr umständlich, weil man dabei die Wechselwirkung des Elektrons mit dem einzelnen Bestandteil des Kristalls in Betracht ziehen muß. Die folgende Überlegung scheint aber sehr wichtig zu sein. Bei der Streuung von einem Elektron durch ein Molekül darf man die Welle entsprechend den gestreuten Elektronen in der Nähe vom streuenden Molekül nicht mehr als Ebenenwelle betrachten. In der ersten Annäherung mag sie wohl eine Kugelwelle sein, während bei der oben gegebenen Erklärung der Figur die gestreuten Wellen immer als Ebenenwellen betrachtet sind.

§ 5. Beugung durch ein geritztes Gitter.

An dieser Stelle sei noch über die Arbeit von E. Rupp (13) über die Beugung von Elektronenstrahlen durch ein geritztes Gitter berichtet.

Er hat die Elektronenstrahlen auf ein auf der Oberfläche von Metall geritztes Ebenengitter streifend fallen lassen, und die gebeugten Strahlen photographisch beobachtet. Die Methode ist ganz analog derjenigen, die bei der Röntgenstrahlenanalyse von Thibaud und anderen sehr erfolgreich angewendet worden ist.

Der Abstand zwischen den Linien des von Rupp gebrauchten Gitters betrug $7,70 \times 10^{-4}$ cm. Die Energie des Elektrons wurde von 70 Volt bis 300 Volt variiert und der Einfallswinkel läuft von $3,0 \times 10^{-3}$ bis $1,0 \times 10^{-3}$ Bogenelement. Je kleiner der Winkel ist, je deutlicher tritt das Beu-

gungsphänomen auf. Bei dem Winkel von $1,0 \times 10^{-3}$ hat er neben der Linie, die von dem gespiegelten Strahl herrührt, noch zwei Linien entsprechend der Reflexion von erster und zweiter Ordnung beobachtet. Die Lage der Linien stimmt innerhalb des Experimentalfehlers mit derjenigen überein, die man aus der de Broglieschen Beziehung $\lambda = \frac{h}{mv}$ und der gewöhnlichen Ebenengitterformel berechnet hat.

b) Beugung durch Mischkristalle.

§ 6. Kurz nach der schon berichteten Entdeckung von Davisson und Germer hat G. P. Thomson (14) durch eine etwas andere Methode die Wellennatur des Elektrons und zugleich die Richtigkeit der de Broglieschen Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

in glänzender Weise nachgewiesen. Das

Verfahren ist ganz dem Debye-Scherrerschen Pulververfahren in der Röntgenanalyse analog. Zuerst haben Thomson und Reid (15) beobachtet, daß, wenn man den Elektronenstrahl durch einen dünnen Zelluloidfilm hindurchschickt und die gestreuten Strahlen auf die photographische Platte fallen läßt, man ein paar schwarze Ringe auf der Platte bekommt, und daß die Radien der Ringe sich inversproportional mit der Geschwindigkeit des Elektrons ändern, also proportional der de Broglieschen Wellenlänge. Daraus haben sie geschlossen, daß es eine Interferenzerscheinung der de Broglieschen Welle wäre, die durch irgendeine Struktur des Zelluloidfilms hervorgerufen wird. Dann hat G. P. Thomson (14) weiter mit den dünnen Filmen von Au , Al und Pt dasselbe Experiment ausgeführt. Die Elektronenstrahlen sind in einer gewöhnlichen Kathodenstrahlröhre durch die Gasentladung erzeugt. Die Energie des Elektrons wurde zwischen 20 und 60 Kilovolt variiert. Man hat dabei auf der Platte für jedes Metall eine Reihe von sehr deutlichen Ringen beobachtet (Bild V zeigt eine derartige Aufnahme, die Mark und Wierl vor kurzem bekommen haben), und quantitativ festgestellt, daß sie ganz dem Debye-Scherrerschen Ring analog

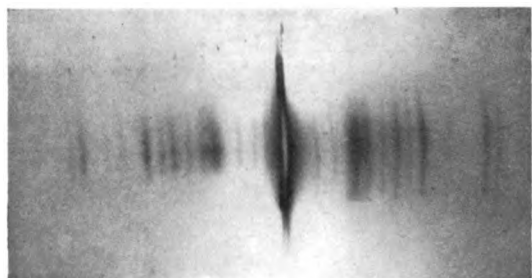


Bild I. $\lambda = 0,0566 \text{ \AA}$
(an gebeugten Glimmerblättchen).

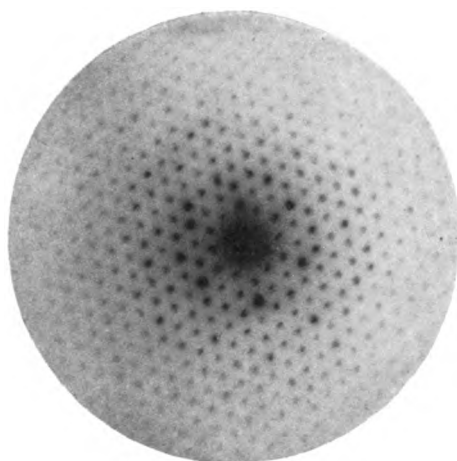


Bild II. $\lambda = 0,0530 \text{ \AA}$ (an Glimmerblättchen).

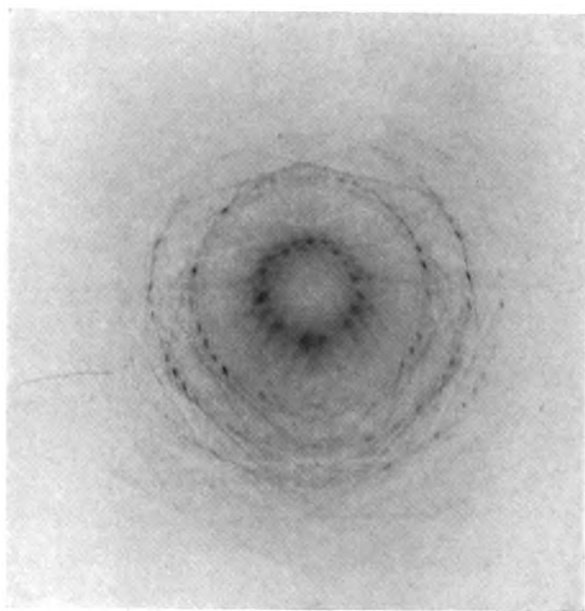


Bild III. $\lambda = 0,0477 \text{ \AA}$ (an Glimmerblättchen).

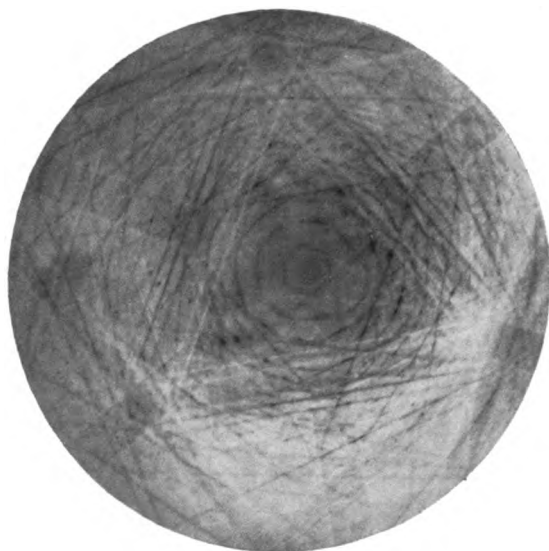


Bild IV. $\lambda = 0,0490 \text{ \AA}$ (an Glimmerblättchen).

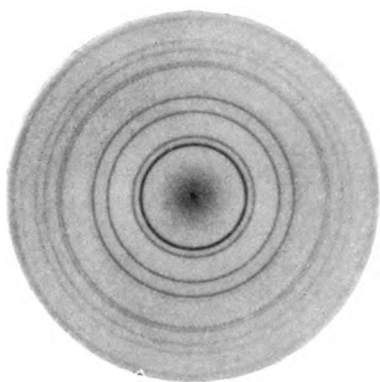


Bild V. $\lambda = 0,0645 \text{ \AA}$ (an *Ag*-Folie).
(Mark u. Wirl.)

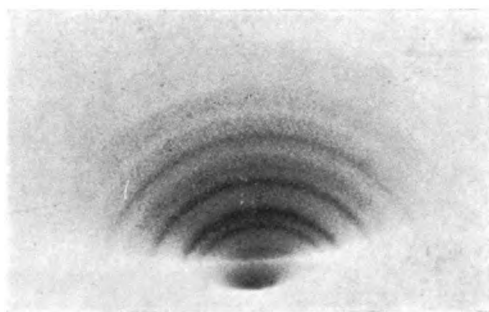


Bild VI. $\lambda = 0,070 \text{ \AA}$ (an Pt.).

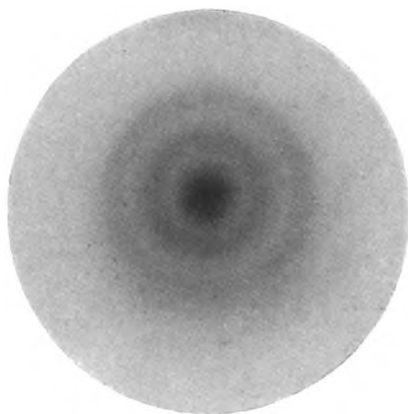


Bild VII. $\lambda = 0,057 \text{ \AA}$ (an Tetrachlorkohlenstoff Dampfstrahl).

sind. Jedem Ring konnte man eindeutigerweise eine Netzebene zuordnen, die ihn erzeugte, und die Größe der Ringe stimmte ganz gut mit derjenigen überein, die man aus der de Broglieschen Beziehung und dem aus der Röntgenstrahlenanalyse bekannten Wert der Gitterkonstante erwartete. R. Ironside (16) hat weiter mit *Cu*, *Ag* und *Sn* den Versuch gemacht und bekam dasselbe Resultat wie Thomson.

Ein derartiger Versuch mit sehr langsamen Elektronen wurde von E. Rupp (17) ausgeführt. Die außerordentlich dünne Schicht wurde, wie in § 3 berichtet, durch Aufdampfen des Metalles im Hochvakuum auf eine sorgfältig polierte Steinsalzplatte hergestellt. Als Quelle des primären Strahls diente ein Glühdraht, und nachdem die Elektronen durch das gewünschte Potentialfeld beschleunigt worden waren, wurden sie nochmals durch ein magnetisches Feld monochromatisiert und gingen durch die Schicht, um schließlich auf die photographische Platte, die dahinter lag, aufzutreffen. Die Energie des Elektrons lief von 150 bis 300 Volt. Schichten von *Al*, *Pb*, *Ni*, *Cu*, *Ag*, *Au*, *Cr*, *Sn* und *Zn* wurden untersucht und man konnte auf der Platte bei jedem Metall ein paar Ringe zwar nicht scharf, aber deutlich beobachten. Tartakowsky (18) und auch Rupp (19) haben derartige Experimente elektrometrisch gemacht. E. Rupp hat dabei einmal von dem festgestellten, ringförmigen Auffänger und ein andermal von dem beweglichen gewöhnlichen, Faradayschen Käfig Gebrauch gemacht, und in beiden Fällen hat er deutlich Maxima des Stroms entsprechend den Debye-Scherrerschen Ringen beobachtet. Es ist aber schwer, durch diese Methode den schwachen Ring zu beobachten.

Die Methode, auf der S. Nishikawa und Matsukawa (20) die Ringe beobachtet haben, ist bemerkenswert. Anstatt den Strahl durch die dünne Schicht gehen zu lassen, haben sie die dünne Schicht von Metall auf einer polierten Glasoberfläche durch Gasentladung niedergeschlagen, und den Strahl streifend auf diese Oberfläche fallen lassen und die reflektierten Strahlen, wie gewöhnlich, photographisch beobachtet. Man hat so auf der Platte ganz deutlich den Debye-Scherrerschen Ring beobachtet (Bild VI). Das Verfahren ist deshalb vorteilhaft, weil es auf die Substanz, die sich schwer in dünner Schicht herstellen läßt, anwendbar ist.

Ponte (21) und unabhängig davon Muto und Yamaguchi (22) haben das Experiment auf die nichtmetallischen Substanzen erweitert, indem sie, statt der dünnen Schichten, von dem feinen Pulver Gebrauch gemacht haben.

§ 7. Nun fragt es sich, ob man durch dieses Verfahren das mittlere innere Potential der be-

treffenden Substanz ermitteln kann, so wie bei der Beugung durch einen Einkristall. Es ist dies nicht so einfach wie bei jenem Fall. Man muß erstens eine genaue Kenntnis von der mikroskopischen Struktur der Schicht haben (23) (19). Folgende zwei Fälle sind wohl möglich (siehe Fig. 4). a) Die Schicht besteht aus vielen, dicht nebeneinander gesetzten Kristallteilchen und bildet eine sozusagen dünne, aber lückenlose, planparallele Platte. In diesem Fall erfährt der Strahl beim Eintritt in den Kristall und beim Austritt aus demselben die Refraktion. b) Die Schicht besteht aus lockeren, aneinandergesetzten Teilchen, es gibt viele Lücken in ihr und die Reflexion findet an irgendeiner direkt gegenüber dem Vakuum stehenden Fläche statt. In diesem Fall ist von der Refraktion

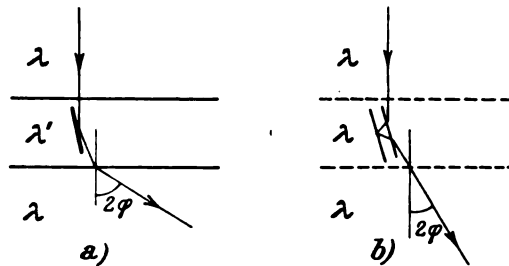


Fig. 4.

beim Ein- und Austritt keine Rede und dieses Sachverhältnis ist genau dasselbe wie bei der Reflexion an einer Fläche eines Einkristalls.

Im Falle a) φ ist gegeben durch

$$\sin 2\varphi = \frac{n\lambda}{\mu d} \sqrt{1 - \frac{n\lambda}{2\mu d}}. \quad (7)$$

Im Falle b) φ ist gegeben durch

$$\sin \varphi = \sqrt{\left(\frac{n\lambda}{2d}\right)^2 - (\mu^2 - 1)}. \quad (8)$$

Also im Falle a) wird der Effekt erst beobachtbar wenn φ ziemlich groß wird. Dagegen wird der Effekt im Fall b) bei kleinem φ schon groß, wenn auch die Abweichung des μ von 1 sehr klein ist. Die Frage, welcher Fall der Wirklichkeit entspricht, wird erst klar durch die genaue Beobachtung. Es hängt sicher von der Methode ab, mit der man die Schicht hergestellt hat. Wie gesagt, hat G. P. Thomson bei seinen Versuche die Abweichung vom Brechungsindex von 1 nicht finden können, und er behauptete, daß die Meßgenauigkeit so gut gewesen wäre, daß man den Effekt sicher hätte beobachten können, wenn der Fall b) der Wirklichkeit entsprechen würde. Dagegen ist E. Rupp durch seinen Versuch (19) zu einem etwas anderen Resultat gekommen. Er hat nämlich die Änderung von φ (Fig. 4) untersucht, indem er die Schicht um die Achse senk-

recht zum primären Strahl drehen ließ, so daß der Strahl beim Eintritt auch eine Brechung erfährt. Er hat dabei statt der erwarteten Änderung in φ , die nach seiner Meinung sicher groß genug war, um sich durch seine Apparatur beobachten zu lassen, nur die Verbreitung des Interferenzmaximums beobachtet, und daher den Fall b) dem Fall a) vorgezogen, und aus der von ihm beobachteten systematischen Abweichung vom gewöhnlichen Braggschen Gesetz für verschiedene Metalle V_0 ausgerechnet. Es ist sehr schwer bei dem jetzigen Stand der Ergebnisse zu urteilen, welche von beiden Ansichten die richtige ist, weil es auf die einzelne Meßgenauigkeit bei ihren Versuchen ankommt. Es kann sein, daß in beiden Fällen die Schicht verschiedene Struktur hatte.

§ 8. Atomformfaktorbestimmung.

Während dieses Verfahren für die Bestimmung von V_0 nicht geeignet ist, hat es sehr schöne Anwendung auf die Untersuchung vom Atomformfaktor eines Atoms für Elektronenstrahlen gefunden. Die Methode ist ganz analog derjenigen der Atomformfaktorbestimmung bei Röntgenstrahlen.

Versuche in dieser Richtung sind von G. P. Thomson (24) und Mark und Wierl (25) angestellt worden. Um den Atomformfaktor aus der gemessenen Intensität der Ringe zu bekommen, hat G. P. Thomson die entsprechende Formel für Röntgenstrahlen benutzt, die für kleinen Beugungswinkel Θ lautet

$$J = k F^2 \frac{p}{\Theta^2}. \quad (9)$$

J ist die Liniendichte der gebeugten Strahlen auf dem Ring, während k eine Konstante, F den Atomformfaktor, und p den Häufigkeitsfaktor bedeutet. Der gefundene Wert von F für Au zeigt viel steileren Abfall mit dem wachsenden Θ als derjenige für Röntgenstrahlen.

Dieses Ergebnis ist von N. F. Mott (26) und F. Kirschner (27) diskutiert worden. Nämlich die Zerstreuung der Röntgenstrahlen geschieht praktisch allein durch die Elektronen des Atoms, während es bei den Elektronenstrahlen anders ist. Wenigstens für hohe Atomzahl und schnelle Elektronen wird die Zerstreuung durch Atomkerne viel beträchtlicher als die durch Atom-elektronen. Also muß F im wesentlichen bestimmt sein durch die Rutherford'sche Streuformel. Kirschner hat die von G. P. Thomson gefundene Abhängigkeit von F mit Θ , mit der bekannten Rutherford'schen Formel (28)

$$\frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}} \text{ bzw. } \left(\frac{1}{\sin^2 \frac{\Theta}{2} + a^2} \right)^2 \quad (28)$$

verglichen, wobei a die wellenmechanische Korrektur, die durch den Einfluß der Elektronenhülle hervorgerufen wird, bedeutet. Bei geeigneter Wahl des Wertes von a , hat man gefunden, daß

$$\text{die } F^2\text{-Kurve ganz gut mit } \frac{1}{\left(\sin^2 \frac{\Theta}{2} + a^2 \right)^2}$$

übereinstimmt.

Mark und Wierl haben durch ein sehr sorgfältiges experimentelles Verfahren eine Reihe von sehr scharfen, schönen Debye-Scherrer'sche Aufnahmen für Al , Ag , Au bekommen (siehe Bild V).

Die Intensität J ist wie bei Thomson photometrisch gemessen, und aus der Formel (9) wurde der Verlauf von F mit Θ für verschiedene Metalle bestimmt. Das Ergebnis wurde mit der Bethe'schen dynamischen Theorie folgenderweise verglichen.

In der Kontinuumstheorie der Röntgenstrahlen wird die Elektronendichte im Kristallgitter als dreifache Fourierreihe von der Form

$$\varrho(r) = \sum \varrho_{hkl} e^{2\pi i (\mathcal{G}_{hkl} \cdot w)} \quad (10)$$

entwickelt, wobei $\mathcal{G}_{hkl}$ einen Fahrstrahl im Ewald'schen reziproken Gitter bedeutet. Wie bekannt stellt nun ϱ_{hkl} das Reflexionsvermögen der Netzebene (hkl) dar, eine Größe, die bei einem einatomigen Gitter unmittelbar mit dem Atomformfaktor der betreffenden Atomsorte zusammenhängt. Beim Elektronenstrahl entwickelt man das Potential $V(r)$ im Kristallgitter in

$$V(r) = \sum v_{hkl} e^{2\pi i (\mathcal{G}_{hkl} \cdot w)}. \quad (11)$$

Wie Bethe (1) gezeigt hat, stellt dann v_{hkl} das Reflexionsvermögen der Netzebene dar, wenn die Energie des primären Strahls in Volt gegen v_{hkl} sehr groß ist. Beim Versuch von Mark und Wierl ist das der Fall.

Nun besteht zwischen $V(r)$ und $\varrho(r)$ die Laplace'sche Relation $\triangle V = 4\pi e (\varrho^k - \varrho^e)$, wobei ϱ^k und ϱ^e die räumlichen Ladungsdichten der Atomkerne und Elektronen bedeuten. Daraus bekommt man

$$v_{hkl} \sim \frac{1}{G_{hkl}^2} (\varrho_{hkl}^k - \varrho_{hkl}^e), \quad (12)$$

wobei

$$G_{hkl} = |\mathcal{G}_{hkl}| = \frac{2 \sin \Theta_{hkl}}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}.$$

Θ_{hkl} ist der Glanzwinkel, womit der Strahl von Wellenlänge λ an der Netzebene (hkl) Reflexion erfährt. Also

$$v_{hkl} \sim \frac{\varrho_{hkl}^k - \varrho_{hkl}^e}{\sin^2 \Theta_{hkl}}. \quad (12a)$$

Nach Bethe (1) (siehe Gleichung (90a)) reduziert sich die Gleichung beim Fall von einatomigen Kristallen auf $v_{hkl} \sim \frac{Z - F'}{\sin^2 \Theta_{hkl}}$, wobei Z die Atomzahl des betreffenden Atoms und F' den Atomformfaktor desselben für Röntgenstrahlen bedeutet. Wenn man von der Extinktion der de Broglie-Welle absehen darf, ist die Intensität der gebeugten Strahlen in der Richtung Θ durch

$$F^2 \sim \frac{(Z - F')^2}{\sin^4 \Theta} \quad (13)$$

gegeben, die bei kleinem F' in die Rutherford'sche Formel übergeht.

Mark und Wierl haben die gemessene Intensität mit der aus der Gleichung (13) berechneten

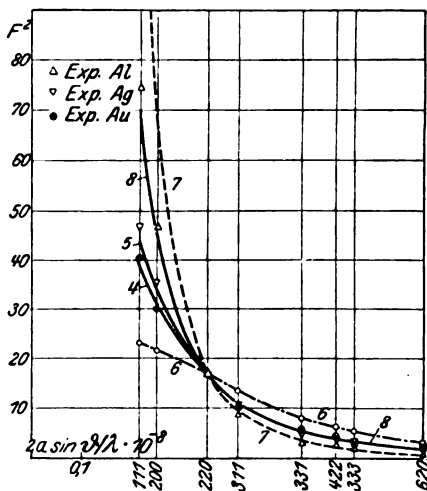


Fig. 5. Theoretische Streuverteilung für Au (4), Ag (5) und Al (6). Rutherfordverteilung (7). Röntgenatomformfaktor für Al (6). Alle Meßpunkte bezogen auf 220.

verglichen, in dem sie F' für Al der Messung von James, Brindley und Wood entnommen, und für Ag und Au nach der Thomasschen Formel berechnete Werte gebraucht haben. Das Ergebnis des Vergleichs mit dem Experiment ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die Abszisse ist dabei $\frac{2a \sin \Theta}{\lambda}$, und die Ordinate ist F^2 , wobei a den absoluten Wert des Basis-Achsenvektors bezeichnet. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung sehr gut.

§ 9. Vergleich des Wertes von V_0 für verschiedene Metalle.

Es ist noch sehr interessant und wichtig, die Werte von V_0 für die verschiedenen Substanzen, die man aus dieser neuen Methode bekam, mit denjenigen Größen zu vergleichen, die man schon aus einem ganz anderen Gebiet gekannt hatte.

Rosenfeld und Witmer (29) und auch Bethe (1) haben darauf hingewiesen, daß das mittlere elektrostatische Potential V_0 im Kristall mit der Austrittsarbeit W_a des Richardson-Effektes in der Sommerfeldschen Bezeichnung übereinstimmen muß. Für den Richardson-Effekt ist die Differenz zwischen W_a und der Energie W_i der Leitungselektronen maßgebend, und diese Größe $A = W_a - W_i$ ist für verschiedene Metalle ungefähr bekannt. Nun ist nach Sommerfeld

$$W_i = \frac{h^2 (3Nz)^{2/3}}{2m \cdot 8\pi}, \quad (6)$$

wobei N Loschmidt-Zahl und z die Anzahl der Leitungselektronen pro Atom bezeichnet. Bei den Metallen, bei denen z bekannt ist, kann man die Werte von V_0 direkt mit dem so berechneten Werte von W_a vergleichen. Das Ergebnis zeigt sehr gute Übereinstimmung. Es ist ein schönes Ergebnis, daß durch eine Kombination von Elektronenbeugungs- und dem Richardsonschen Versuche sich die Zahl der Leitungselektronen pro Atom bestimmen läßt. Über die Werte von V_0 für die Isolatoren hat man nicht viel zu sagen.

c) Beugung durch ein einzelnes Molekül.

§ 10. Bekanntlich haben Debye, Bewilogua und Ehrhardt (30) zuerst einen Versuch zur Beugung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekülen angestellt und für verschiedene organische Verbindungen untersucht.

Die Theorie der innermolekularen Interferenz stammt von Debye (32)¹⁾. Er hat gezeigt, daß die Intensität der durch ein einzelnes Molekül gebeugten Strahlen, im Mittel über alle möglichen Orientierungen des Moleküls, durch

$$\sum_i \sum_j \psi_i \psi_j \frac{\sin \chi_{ij}}{\chi_{ij}},$$

gegeben ist, wobei

$$\chi_{ij} = 4\pi \frac{l_{ij}}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}$$

ist, l_{ij} bezeichnet den Abstand zweier Atome im Molekül. Besteht beispielsweise das streuende Molekül aus vier gleichen Atomen an den Ecken eines regulären Tetraeders mit der Kantenlänge a , wie Tetrachlorkohlenstoff, so wird

$$I = 4 \left[1 + 3 \frac{\sin \chi}{\chi} \right], \quad \text{mit } \chi = \frac{a}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}.$$

Das erste und zweite Maximum befindet sich bei den Winkeln $\sin \frac{\Theta}{2} = \frac{5\lambda}{8a}, \frac{9\lambda}{8a}$.

¹⁾ Unlängst hat Debye die Formel abgeleitet, bei der die Größe des Atoms mit berücksichtigt ist.

Das analoge Experiment mit Elektronenstrahlen ist vor einiger Zeit von Mark und Wierl (31) ausgeführt. Sie haben Elektronen von 30—50 Kilovolt durch den Dampfstrahl von Tetrachlorkohlenstoff gehen lassen, und die gebeugten Strahlen treffen auf den photographischen Film, der 35 cm entfernt vom Dampfstrahl liegt. Sie haben zwei Ringe entsprechend dem ersten und zweiten Beugungsmaximum beobachtet (Bild VII). Es ist sehr bemerkenswert, daß die Belichtungszeit dabei nur ein paar Sekunden war, während man bei dem entsprechenden Verfahren mit Röntgenstrahlen 3 Stunden belichten mußte. Für den Wert von a , den Abstand der Cl-Atome in CCl_4 , haben sie 3,14 Å bekommen in Übereinstimmung mit dem Wert von Debye, Bewilogua und Ehrhardt. Mark und Wierl haben den Versuch auch mit CS_2 , $SiCl_4$, $C_2H_2Cl_2$, $C_2H_4Cl_2$, C_6H_6 , C_6H_{12} , C_6H_{14} gemacht. Die ausführliche Mitteilung ihrer Ergebnisse ist noch nicht erschienen. Die Methode ist sicher sehr wirksam und erfolgversprechend für viele chemische Probleme (33).

Teil II.

Beugung von Atomkernen und von Molekülen.

§ 11. Den endgültigen experimentellen Beweis, daß der Atomkern und das Molekül auch Wellennatur haben, und daß die Wellenlänge der entsprechenden Welle durch die de Brogliesche

Beziehung $\lambda = \frac{h}{mv}$ gegeben ist, verdanken wir den Versuchen von Stern, Knauer und Estermann. Die Ergebnisse von Johnson, Ellett und Olson und Johnson sprechen auch dafür, daß von ihnen verwendete Atomkerne Wellennatur haben. Es bleibt jedoch noch vieles experimentell bzw. theoretisch zu erforschen.

In dem ersten Versuch von Knauer und Stern (34) wurden Molekularstrahlen von H_2 und He , die wie gewöhnlich in einem Ofen erzeugt wurden, auf die polierte Oberfläche von Glas, Stahl und Spiegelmetall streifend fallen gelassen und nachdem festgestellt war, daß die Spiegelung eintritt, wurde die Abhängigkeit des Spiegelungsvermögens von dem Einfallswinkel und der Wellenlänge untersucht. Die Wellenlänge, die durch die Temperatur des Ofens kontrolliert wurde, war von der Größenordnung 10^{-8} cm¹). Man hat erstens beobachtet, daß das

1) Wenn man die Maxwellsche Verteilung voraussetzt, wird die Wellenlänge größter Intensität durch $\lambda = 19 \cdot 47 \frac{1}{T^m} \times 10^{-8}$ cm gegeben (siehe Estermann u. Stern, Anhang), wobei T die Temperatur des Ofens, m die Masse des Atoms bzw. Moleküls bedeutet.

Spiegelungsvermögen um so größer wird, je flacher der Einfallswinkel ist, zweitens, daß die Spiegelung erst bei dem Winkel von der Größenordnung 10^{-3} beträchtlich wird, und drittens, daß das Spiegelungsvermögen bei dem gleichen Einfallswinkel nur größer wird, je länger die Wellenlänge ist. Nun weiß man aber aus dem optischen Falle, daß man auch an rauen Flächen Spiegelung bekommen kann, wenn man den Strahl nahezu streifend einfallen läßt. Die Größe des Winkels, bei dem die Spiegelung anfängt, ist dadurch bestimmt, daß die Unebenheit der Fläche, auf den Strahl projiziert, kleiner als die Wellenlänge wird. Die obigen Resultate stimmen mit diesen Tatsachen gut überein, wenn man die Unebenheit zu 10^{-5} bis 10^{-6} cm schätzt. Man hat weiter gefunden, daß, wenn man statt der polierten Fläche von der Spaltfläche von Steinsalz Gebrauch machte, die Reflexion schon bei einem viel größeren Winkel stattfand.

Bei den weiteren Versuchen von Stern (35) und Estermann und Stern (36) hat man erst endgültig nachgewiesen, daß der H_2 - bzw. He -Strahl von der Spaltfläche von $NaCl$ und LiF wie von einem Kreuzgitter gebeugt wird. Wenn nun α_0, β_0 bzw. α, β die Winkel, die der einfallende Strahl bzw. der durch ein quadratisches Kreuzgitter gebeugte Strahl mit den x - und y -Achsen bilden, bezeichnen, und d die Gitterkonstante, h_1, h_2 aber zwei ganze Zahlen sind, so bestehen die Gleichungen

$$\begin{aligned} \cos \alpha - \cos \alpha_0 &= h_1 \frac{\lambda}{d} \\ \cos \beta - \cos \beta_0 &= h_2 \frac{\lambda}{d} \end{aligned} \quad (14)$$

zwischen diesen Größen. Wir legen die x - und y -Achse unseres kartesischen Koordinatensystems in die beiden Hauptachsen des Gitters, und den Nullpunkt in den Durchstoßpunkt des einfallenden Strahls. Also ist jeder gebeugte Strahl die Schnittgerade zweier Kegel um die x - bzw. y -Achse mit der Spitze im Nullpunkt und dem erzeugenden Winkel α bzw. β . Beim Versuch von Stern, und Estermann und Stern liegt der einfallende Strahl meistens in der xz -Ebene.

Also $\beta_0 = \frac{\pi}{2}$. Setzt man $h_1 = h_2 = 0$, so erhält man $\alpha = \alpha_0$, also den reflektierten Strahl. Stern und Estermann haben außer diesem reflektierten Strahl die gebeugten Strahlen von den Ordnungen $h_1 = 0, h_2 = \pm 1$ deutlich beobachtet. Das experimentelle Verfahren war folgendes. Der H_2 - bzw. He -Strahl trifft auf die Spaltfläche von $NaCl$ und LiF mit dem Einfallswinkel von $11\frac{1}{2}^\circ$. Der Auffänger wurde auch um den gleichen Winkel geneigt und war drehbar um die Achse

senkrecht zur Kristallfläche, und die Intensitätsverteilung der vom Kristall in verschiedene Richtungen austretenden Strahlen wurde bei den verschiedenen Geschwindigkeiten des primären Strahls untersucht. Fig. 6 zeigt ein Ergebnis ihrer Messung mit He an LiF bei einer Ofentemperatur von 295° . Die Abszisse ist das Azimut des Auffängers. Dabei bezeichnet 0° die Stelle, wo der Auffänger in der Einfallsebene liegt. Die Ordinate ist die Intensität des reflektierten Strahls. Wie man sieht, zeigt die Kurve zwei deutliche

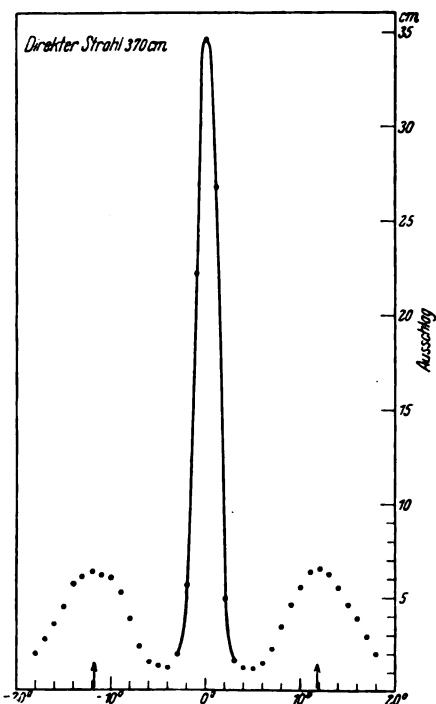


Fig. 6. Beugung von He an LiF, 295° K, Einfallswinkel $11\frac{1}{2}^{\circ}$.

Maxima, die den Beugungsmaxima von Ordnungen $h_1 = 0$, $h_2 = \pm 1$ zugeschrieben werden sollen. Die Pfeile zeigen die berechneten Stellen. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Man muß aber dabei darauf achten, daß, wie eine einfache Überlegung zeigt, die genannten Beugungsmaxima näher an der Kristalloberfläche liegen als der reflektierte Strahl, und daß, weil die Höhe des Auffängers beim Drehen konstant bleibt, der Auffängerspalt eine gewisse Höhe haben muß, um diese Strahlen in den Auffänger gelangen zu lassen. Dieser Umstand verursacht Schwierigkeiten bei der genauen Bestimmung der Lage des Maximums. Besonders bei großem Winkel wird es umständlich, weil das Maximum um so näher an der Oberfläche liegt, je größer der Winkel wird. Durch eine besondere Vorrichtung ist jedoch diese Schwierigkeit gewissermaßen beseitigt. Die Tabelle zeigt das Ergebnis ihrer Messung mit

Gas	Strahltemperatur	Ort des Maximums	
		berechnet	gefunden
He	100° K	21°	$15\frac{1}{2}^{\circ}$
	180	$15\frac{1}{2}$	$14\frac{1}{2}$
	290	12	$11\frac{1}{2}$
	590	$8\frac{3}{4}$	9
H ₂	290	17	17
	580	12	11

He und H₂ an LiF bei verschiedenen primären Wellenlängen. Die Übereinstimmung der beobachteten Werte mit den berechneten ist sehr gut.

Um die obengenannte Schwierigkeit zu vermeiden, haben sie noch die Beugungsspektren in der Einfallsebene untersucht. Dazu mußte man den Apparat etwas abändern. Der Auffänger mußte um die Achse senkrecht zur Einfallsebene drehbar sein. Die Orientierung des Kristalls wurde auch so geändert, daß die Einfallsebene den Winkel zwischen den Hauptachsen des Oberflächengitters halbierte: also in seiner Ebene um 45° von der vorigen Stelle gedreht. Sie entsprechen den Spektren eines Strichgitters mit der Gitterkonstante $\frac{d}{\sqrt{2}}$. Der Einfallswinkel wurde

zwischen 10° und 70° variiert. Man konnte die Beugungsspektren von der Ordnung $h_1 = 1$, $h_2 = 1$; $h_1 = -1$, $h_2 = -1$ deutlich beobachten, und zwar stimmte die Lage der Beugungsmaxima besonders bei dem kleinen Winkel gut überein mit derjenigen der berechneten. Bei dem großen Winkel war die Übereinstimmung nicht so gut, weil der Einfluß der Rauheit der Oberfläche in diesem Fall schon beträchtlich wurde. Es ist noch bemerkenswert, daß man beim Einfallswinkel von weniger als 45° kein Beugungsmaximum entsprechend dem $h_1 = -1$, $h_2 = -1$ (Beugungswinkel kleiner als der Reflexionswinkel) beobachten konnte.

An dieser Stelle sei noch einiges über den reflektierten Strahl, also $h_1 = 0$, $h_2 = 0$, nach dem Ergebnis und der Diskussion von Estermann und Stern berichtet. Das Reflexionsvermögen hängt von dem Einfallswinkel ab. In allen Fällen nimmt es mit wachsendem Einfallswinkel ab. Die natürlichste Deutung dafür ist wohl, daß die Kristallspaltfläche eine matte Oberfläche darstellt. Wenn man nach der am Anfang dieses Kapitels mitgeteilten Überlegung die Unebenheit der Kristallspaltfläche schätzt, bekommt man etwa $1 \text{ \AA}$ dafür. Das ist die Größenordnung der Amplitude der Temperaturschwingung der Gitterionen. Man kann noch nicht sagen, daß diese Deutung wirklich der Tatsache entspricht, aber sollte sie sich einmal bestätigen, so ist es sehr schön, daß man in einfacher Weise die Am-

plitude der Temperaturschwingungen der Ionen direkt untersuchen kann.

Das sind die wesentlichen Ergebnisse und Diskussionen von Stern, Knauer und Estermann. Sie zeigten sehr deutlich, daß die He - und H_2 -Strahlen durch einen Kristall wie von einem Kreuzgitter gebeugt werden, und die entsprechende Wellenlänge durch h/mv gegeben ist.

Ellett und Olson (37) haben die Beugung von Cd -Strahlen auf $NaCl$ untersucht. Ihre Ergebnisse sind wie folgt.

1. Wenn der Strahl von Cd -Dampf auf die Oberfläche von $NaCl$ mit dem Einfallswinkel θ trifft, findet die Reflexion statt. Die reflektierten Strahlen sind nicht scharf, haben aber ihr Intensitätsmaximum in der Richtung der Reflexion.

2. Wenn man den einmal reflektierten Strahl nochmals auf die zweite Kristalloberfläche fallen läßt, findet die Reflexion nur dann statt, wenn der Einfallswinkel im zweiten Fall demjenigen vom ersten Fall gleich ist. Sonst findet nur die allgemeine Streuung statt.

3. Der einmal reflektierte Strahl besteht aus den Atomen gleicher Geschwindigkeit, und die letztere hängt von dem Einfallswinkel ab.

Diese Tatsachen lassen sich durch den Bragg'schen Typus der Reflexion erst erklären. Also durch die Raumgitterinterferenz. Die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit und der Wellenlänge wurde nicht festgestellt.

Es ist jedoch sehr schwer zu verstehen, warum in diesem Fall die Raumgitterinterferenz stattfinden kann, während bei He und H_2 nur die Oberflächengitterinterferenz hervortritt. Um darüber näher zu diskutieren, liegen nicht genug experimentelle Ergebnisse vor. Der Versuch von Johnson (38) läuft in derselben Richtung wie derjenige von Stern, Knauer und Estermann.

§ 12. Polarisation der Materiewelle.

Zum Schluß sei noch einiges über die Polarisation der Materiewelle bemerkt. Die Analogie zwischen der Materie und dem Licht ist so auffallend, daß es einem den Gedanken nahelegt, ob die Materiewelle auch Polarisations-eigenschaft haben würde. Davisson und Germer (39) und auch E. Rupp (40) haben das Experiment ausgeführt, das ganz dem Barklaschen Experiment mit Röntgenstrahlen analog ist. Sie haben nämlich einen Elektronenstrahl zweimal von Kristall- bzw. Nichtkristallinen-Oberflächen reflektieren lassen, und die Intensitätsverteilung der zweimal gestreuten Strahlen gemessen als Funktion des Azimutwinkels θ der beiden Spiegel zueinander. Der Streuwinkel war

dabei jedesmal $\frac{\pi}{2}$. Im Fall des Röntgenstrahls

ist die Intensität dann am größten, wenn die beiden Einfallsebenen zusammenfallen. In diesem Falle aber hat man keine solche Asymmetrie beobachtet. Vor kurzem hat E. Rupp (41) noch dasselbe Experiment mit sehr kleinem Streuwinkel angestellt. Der Elektronenstrahl fällt streifend auf das mit einer dünnen Schicht von Gold bzw. Beryllium bedeckte Wolframblech und der gespiegelte Strahl wird nochmals durch den zweiten Spiegel reflektiert. An Gold wird eine asymmetrische Winkelverteilung der zweimal reflektierten Elektronen gefunden. An Beryllium dagegen wird kein solches Phänomen beobachtet.

Nun muß man aber vorsichtig sein, was man unter der Polarisation der Materiewelle zu verstehen hat. In dieser Beziehung gibt es keine Analogie zwischen der Materie und dem Licht. Wir wollen also darunter die Eigenschaft des Elektronenstrahls verstehen, die sich nicht erklären läßt, wenn man nur die kugel-symmetrische Struktur des Elektrons voraussetzt. In der Tat hat Mott (42) ausgehend von den Diracschen Gleichungen des Spinelektrons eine asymmetrische Streuung der Elektronen bei zweimaliger Streuung abgeleitet. Diese Theorie spricht aber keineswegs für das Experiment von Rupp. Nach dieser Theorie ist bei der 180° -Stellung der beiden Spiegel¹⁾ (nach Rupp's Bezeichnung: Die Stellung, in der die beiden Einfallsebenen zusammenfallen, und zwar so wie in Fig. 7 gezeichnet) die größte Intensität zu erwarten, während dort Rupp das Minimum hat. Man muß auch darauf achten, daß es sich bei der Mott'schen Theorie um die Streuung durch

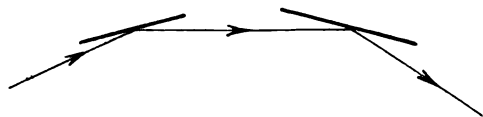


Fig. 7.

einzelne Atome handelt, während beim Versuch von Rupp die Spiegelung an der Oberfläche eine Rolle spielte.

Es ist noch interessant, daß man sich an dieser Stelle daran erinnert, daß die β -Strahlen in der Wilsonschen Nebelkammer scheinbar schraubenförmige Spuren hinterlassen. Man hat schon oft, ohne eine endgültige Entscheidung zu bekommen, darüber gestritten, ob diese Spuren nur eine Augentäuschung wären oder etwas dahinter steckte. Die Mott'sche Theorie spricht dafür, daß es keine Augentäuschung sondern eine Tatsache ist, die durch die Spineigenschaft des Elektrons hervorgerufen wird.

1) Ich möchte Herrn Dr. Wierl herzlichst danken, daß er mich darauf hingewiesen hat.

Die Erforschung dieses neuen Gebietes steht, wie man sieht, noch ganz im Anfang. In vieler Beziehung bleibt die Sache noch unerforscht. Es ist aber zweifellos, daß nicht nur das Beugungsphänomen des Materiestrahls viele wichtige Anwendungsmöglichkeiten auf die Untersuchung der Struktur des Kristalls und des Moleküls überhaupt bietet, sondern daß man hier auch sehr wirksame Methoden gefunden hat, um das Wesen der Materie erforschen zu können.

Zum Schluß möchte ich Fräulein M. Streit-hof für ihre freundliche Hilfe beim Schreiben meinen besten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis.

- 1) H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.
- 2) C. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Review **30**, 705, 1927; Proc. of Nat. Acad. **14**, 317, 619, 1928.
- 3) L. H. Germer, Zeitschr. f. Physik **54**, 408, 1929.
- 4) C. D. Rose, Phil. Mag. **6**, 712, 1928.
- 5) E. Rupp, Ann. d. Phys. **1**, 801, 1929.
- 6) E. Rupp, Ann. d. Phys. **3**, 497, 1929.
- 7) S. Nishikawa u. S. Kikuchi, Nature **122**, 726, 1928; Proc. Imp. Acad. Jap. **4**, 475, 1928.
- 8) A. G. Emslie, Nature **977**, 1929.
- 9) Yamaguchi, Proc. of Physico-Math. Soc. Jap., wird bald erscheinen.
- 10) S. Kikuchi, Jap. Journal of Phys. **5**, 83, 1928.
- 11) W. L. Bragg, Nature Juli 1929.
- 12) Matsukawa u. Shinohara, noch nicht erschienen.
- 13) E. Rupp, Zeitschr. f. Phys. **52**, 8, 1928.
- 14) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London **117**, 600, 1928. **119**, 651, 1929.
- 15) G. P. Thomson u. Reid, Nature **18**, Juni 1927.
- 16) R. Ironside, Proc. Roy. Soc. London **119**, 668, 1929.
- 17) E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 981, 1928.
- 18) Tartakowsky, C. R. Acad. Sc. Leningrad (A) Nr. 1, 1928.
- 19) E. Rupp, Ann. d. Phys. **1**, 801, 1929.
- 20) S. Nishikawa u. Matsukawa, Proc. Imp. Acad. Jap. **6**, 1929.

- 21) M. Ponte, Comptes Rendus **188**, 244, 1929.
- 22) Muto u. Yamaguchi, Proc. Imp. Acad. Jap. **6**, 1929.
- 23) G. P. Thomson, Phil. Mag. **6**, 939, 1928.
- 24) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London **125**, 351, 1929.
- 25) H. Mark u. R. Wierl, Zeitschr. f. Phys. **60**, 741, 1930.
- 26) N. F. Mott, Nature **28**, Dec. 1929.
- 27) F. Kirschner, Naturwissensch. **24**, Jan. 1930.
- 28) A. Sommerfeld, Wellenmech. Erg.-Bd. 231.
- 29) Rosenfeld u. Witmer, Zeitschr. f. Phys. **49**, 736, 1928.
- 30) P. Debye, L. Bewilogua u. F. Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **30**, 84, 1929. Ber. d. Sächs. Akad. zu Leipzig **81**, 30, 1929.
- 31) H. Mark u. R. Wierl, Naturwissensch. **18**, 205, 1930.
- 32) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915. Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.
- 33) R. Wierl, Physik. Zeitschr. **31**, 366, 1930.
- 34) F. Knauer u. O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **53**, 779, 1929.
- 35) O. Stern, Naturwissensch. **17**, 391, 1929.
- 36) I. Estermann u. O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **61**, 95, 1930.
- 37) A. Ellett u. H. F. Olson, Phys. Rev. **31**, 643, 1928; Phys. Rev. **34**, 493, 1929.
- 38) T. H. Johnson, Phys. Rev. **33**, 1929.
- 39) C. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Rev. 1929.
- 40) E. Rupp, Zeitschr. f. Phys. **53**, 548, 1929.
- 41) E. Rupp, Zeitschr. f. Phys. **61**, 158, 1930.
- 42) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London **124**, 425, 1929.

Zusatz bei der Korrektur: In der Zwischenzeit sind die Arbeiten von Rupp, Zeitschr. f. Phys. **61**, 587, 1930 und Laue und Rupp, Ann. d. Phys. **4**, 1097, 1930 über das innere mittlere Potential für verschiedene Isolatoren erschienen. Man hat viele interessante Tatsachen gefunden. Aber die vorgeschlagene Erklärung dieser Tatsachen scheint noch nicht eine endgültige zu sein.

Leipzig, Mai 1930.

(Eingegangen 17. Mai 1930.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über interferometrische Messungen des Tetrabromkohlenstoff-Moleküles.

Von Erich Rumpf.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz; Nr. 73.)

Beugungsversuche von Röntgenstrahlen an Atomen einzelner Moleküle wurden bisher meines Wissens nur von P. Debye¹⁾ unternommen und

zwar vor allem an CCl_4 und einigen anderen chlorhaltigen organischen Substanzen. Für CCl_4 ergab sich hierbei für die Länge der Tetraederseite $3,1 \text{ A.E.}^1)$, ein Wert, der von Mark und Wierl²⁾ mittels Elektronenstrahlen mit $3,15 \text{ A.E.}$ bestätigt wurde.

Es war zu erwarten, daß CBr_4 infolge der schweren Besetzung der vier Tetraedereckpunkte besonders gute Beugungsdiagramme geben wür-

1) Physik. Zeitschr. **31**, 142, 1930; Physik. Zeitschr. **30**, 524, 1929 und frühere Mitteilungen.

1) Vgl. am Schluß dieses Artikels Anm. bei der Korrektur.

2) Naturw. **18**, 205, 1930.

den. Daher habe ich zunächst versucht, CBr_4 als Dampfstrahl mit $Cu-K$ -Strahlung in einer dafür eingerichteten Debye-Scherrer-Kammer zu untersuchen. Trotz vieler aufgewendeter Mühe gelang es mir aber nicht, in der Kammer einen einwandfreien Dampfstrahl zu erzeugen, weil die Siedetemperatur ($190^\circ C$) und die Temperatur, bei welcher die Zersetzung merklich zu werden beginnt (etwa $210^\circ C$) zu nahe beieinander liegen.

Daher unternahm ich es, das CBr_4 -Molekül in einer stark verdünnten Lösung zu untersuchen und wählte dafür eine halbmolare Lösung in Benzol, was einem Gasdruck von etwa 11 Atm. entspricht. Diese Lösung ließ ich als Strahl aus einer Kapillare von fast 1 mm Durchmesser durch meine Debye-Scherrer-Kammer (Radius 3,4 cm) fließen. Eine Aufnahme von vier Stunden war merklich überexponiert; eine zweite Aufnahme von einer Stunde Exposition ergab aber ein gut ausmeßbares Diagramm. Auf diesen Aufnahmen sind mehrere Ringe zu unterscheiden; Vergleichsaufnahmen mit reinem Benzol zeigten, daß den CBr_4 -Molekülen ein Ring mit einer Ablenkung von $\Theta = 27\frac{1}{2}^\circ$ zuzuordnen ist.

(Dieser Wert ist bereits durch Vergleich mit einer Steinsalzaufnahme korrigiert; zu diesem Zweck wurde Steinsalzpulver, mit Vaseline gemischt, als Brei durch die Ausflußkapillare gepreßt.)

Wertet man diesen Ring nach der Debye-schen Formel

$$a = \frac{5}{8} \lambda \frac{1}{\sin \Theta/2}$$

aus, so ergibt sich für die Seite des CBr_4 -Tetraeders 4,0 A.E. Hierbei schätze ich den Fehler infolge der Breite des Ringes auf $\pm 0,05$ A.E.

Das zweite Debyesche Maximum ($\frac{3}{2} \pi$) war auf meinen Aufnahmen leider nicht aufzufinden; wohl z. T. wegen der allgemeinen Schwärzung, besonders aber auch wegen einer benachbarten Benzolinterferenz.

Wie zu erwarten, ist demnach der Abstand der Bromatome größer als der der Chloratome in der Tetrakohlenstoffverbindung.

Diese Untersuchung soll noch mit anderen Lösungsmitteln und Konzentrationen fortgesetzt werden. Ebenso soll in einer späteren Mitteilung der Versuch gemacht werden, die Benzolinterferenzen zu deuten. Bisher scheint es mir, daß diese auf eine Seite des Benzolsechsecks von 2,6 A.E. schließen lassen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung einer Luftpumpe und der I. G. Farbenindustrie A.-G. für ein größeres Quantum Tetrabromkohlenstoff zu danken.

Anmerkung bei der Korrektur. Herr Prof. Debye hatte die Freundlichkeit, mich brieflich darauf aufmerksam zu machen, daß seine Berechnung des Abstandes der Chloratome im CCl_4 -Molekül durch eine im Mai d. J. erschienene vollständige Theorie (Physik. Zeitschr. 31, 419, 1930) eine Korrektur erfahren hat: der Abstand beträgt $2,99 \text{ A.E.} \pm 1 \text{ Proz.}$ Ich habe nach den dort entwickelten Überlegungen den Abstand der Bromatome im CBr_4 -Molekül nachgerechnet; in diesem Falle ist die Korrektur außerhalb der angegebenen Beobachtungsfehler.

(Eingegangen 6. Juli 1930.)

Über den Ramaneffekt an Lösungen schwach ionisierter Salze.

Von Leonard A. Woodward.

Für konzentrierte Lösungen stark ionisierter Salze zeigen die Arbeiten zahlreicher Forscher¹⁾, daß kein von undissoziierten Molekülen herrührender Ramaneffekt gefunden werden kann. Diesem negativen Resultat zufolge scheinen also diese Salze auch in konzentrierter Lösung vollkommen ionisiert zu sein, wie es für die Theorie verdünnter Lösungen angenommen wird.

Um einmal dieses negative Resultat mit positiven Beobachtungen überprüfen zu können, schien es mir interessant, Salze zu untersuchen, bei denen man schon aus anderen (z. B. chemischen) Eigenschaften der Lösungen schließen muß, daß die Ionisation sehr gering ist. Solche Fälle bilden bekanntlich Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, und -zyanid, $Hg(CN)_2$.

Im Vergleich mit den gewöhnlichen Salzen (wie etwa KCl und KCN) lösen sich die Quecksilbersalze nur wenig in Wasser, und der Raman-effekt kann deshalb nur verhältnismäßig schwach zu sehen sein. Mit einer nahezu gesättigten Lösung von $HgCl_2$ (etwa 0,2 Mol pro Liter) konnten trotzdem zwei Ramanlinien beobachtet werden. Sie sind von $4047 \text{ \AA}$ bzw. $4358 \text{ \AA}$ angeregt mit einer Wellenzahlverschiebung $\Delta \nu = 320 \text{ cm}^{-1}$. Dies ist ein Beweis dafür, daß wir es mit undissoziierten Molekülen zu tun haben; denn wäre das Salz vollkommen in einatomige Ionen dissoziiert, so wäre kein Effekt möglich, wie es z. B. für KCl auch bestätigt wurde.

1) Carelli, Pringsheim u. Rosen, Zeitschr. f. Phys. 51, 511, 1928; Pringsheim u. Jost, Zeitschr. f. Phys. 58, 1, 1929; Dickenson u. Dillon, Proc. Nat. Acad. 15, 334, 1929; Mukherjee und Sengupta, Ind. Journ. Phys. 3, 503, 1927—28; Taylor, General Discussion of the Faraday Soc., September 1929, S. 830; u. a.

Für Quecksilberzyanid ist die Sachlage ein wenig komplizierter, weil die CN -Gruppe schon einen Effekt geben wird. Hier liegt es also nahe, einen Vergleich zu ziehen zwischen $Hg(CN)_2$ und einem stark ionisierten Zyanid, z. B. KCN . Zu diesem Zwecke wurde eine konzentrierte Lösung von KCN (etwa 7 Mol pro Liter) untersucht. Es ergaben sich Linien mit $\Delta\nu = 2081 \text{ cm}^{-1}$, die also der ionisierten CN -Gruppe zuzuschreiben sind. Für eine gebundene CN -Gruppe dagegen haben Dadieu und Kohlrausch erheblich größere $\Delta\nu$ -Werte gefunden, nämlich in $CH_3CN^1)$ $\Delta\nu = 2246$ und in $C_6H_5CN^2)$ $\Delta\nu = 2227 \text{ cm}^{-1}$. Auf Grund des Wertes für $Hg(CN)_2$ in Lösung sollte es also möglich sein, zu entscheiden, ob dort die CN -Gruppe ionisiert vorkommt oder nicht. Der Effekt in diesem Falle ist schwach; aber mit einer nahezu gesättigten

Lösung (etwa 0,35 Mol pro Liter) wurden doch Linien geringer Intensität gefunden. Ihr $\Delta\nu$ -Wert ist 2195 cm^{-1} , woraus wohl gefolgert werden darf, daß es sich hier auch um gebundene CN -Gruppen handelt, d. h. daß $Hg(CN)_2$ hauptsächlich nicht ionisiert vorkommt.

Die Aufnahmen wurden mit einem selbstgebauten lichtstarken (1 : 1,5) Spektrographen gemacht. Wellenlängen wurden mit Hilfe des Cu -Bogens als Vergleichspektrum bestimmt, unter Benutzung der vereinfachten Hartmannschen Interpolationsformel.

Eine ausführlichere Beschreibung soll demnächst in größerem Zusammenhang folgen. Doch möchte ich heute schon Herrn Prof. Debye für die Anregung zu dieser Arbeit und seine vielen Ratschläge herzlichst danken.

Leipzig, Physikalisches Institut, Juli 1930.

(Eingegangen 30. Juli 1930.)

1) Wien. Ber. **138**, 804, 1929.

2) Wien. Ber. **138**, 613, 1929.

VORTRÄGE VON DER II. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN-SACHSEN-SCHLESIEEN DER DEUT- SCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 15. UND 16. JUNI 1930 IN HALLE A./S.

Max Wien (Jena), Über Hochfrequenz- messungen nach der Barrettermethode.

Die Entwicklung der Hochfrequenz in Wissenschaft und Technik wendet sich immermehr den ganz kurzen Wellenlängen zu. Es ist daher notwendig, daß sichere Meßmethoden ausgearbeitet werden, um die in Betracht kommenden Wechselstromgrößen zu bestimmen. Im Laufe der Zeit sind eine ganze Reihe verschiedener Wege eingeschlagen worden, um diese Aufgabe zu lösen. Die nächstliegende war die Messung von Resonanzkurven, wobei aus Lage und Breite der Resonanzkurven Schlüsse auf die Wechselstromgrößen gezogen werden konnten. Weiter wurde die Lechersche Drahtmethode für diese Zwecke durchgebildet, und schließlich auch versucht, Brückenordnungen nach Art der Wheatstoneschen Brücke zu verwenden.

Alle diese Methoden haben ihre Vorzüge und sind mit Erfolg verwandt worden. Jedoch versagen sie häufig, wenn gleichzeitig einerseits Widerstände, andererseits Selbstinduktionen oder Kapazitäten getrennt voneinander genau gemessen werden sollen. Insbesondere sind die Resonanzmethoden und auch die Lechersche

Methode bei zu großer Dämpfung nicht brauchbar, und die Brückenordnungen sind um so schwieriger zu handhaben, je höher die Frequenz ist.

In dem Jenaer Institut wird deshalb in den letzten Jahren die Barrettermethode, welche wir ursprünglich zur Messung des Spannungseffektes elektrolytischer Lösungen mittels Stromstößen verwandt hatten, für allgemeine Hochfrequenzmessungen ausgearbeitet. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

1. Grundsätze der Barrettermethode.

Bei der Barretteranordnung (vgl. Fig. 1 u. 2) verzweigt sich ein Wechselstrom in zwei Zweige 1 und 2, in denen die Ströme I_1 und I_2 fließen. Diese Ströme wirken auf zwei Zweige einer Barretterbrücke so, daß bei Gleichheit der Ströme I_1 und I_2 die Widerstandserhöhung der Barretterzweige durch die Erwärmung gleich groß ist, demnach das Gleichgewicht der Gleichstrombrücke nicht gestört wird. Die Methode ist mithin eine Nullmethode. Jedoch wird dabei nicht auf das Verschwinden eines Wechselstromes eingestellt, wie bei der Wheat-

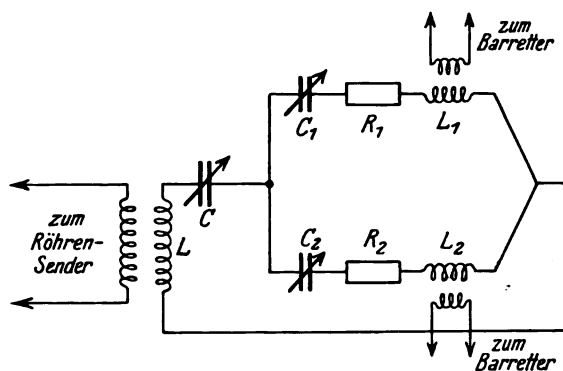


Fig. 1.

stoneschen Brücke, sondern auf Gleichheit der beiden starken Ströme in den Zweigen 1 und 2. Bei Änderung von I_2 gegen I_1 geht das Galvanometer von negativen zu positiven Ausschlägen durch Null hindurch, so daß alle Annehmlichkeiten der Gleichstrombrücke auf diese Weise auf die Wechselstrommessungen übertragen werden können. Im Gegensatz dazu stellt man bei Betrieb der Wheatstoneschen Brücke mit Wechselstrom auf ein Minimum des Stromeffektes im Brückenweig ein, und auf beiden Seiten wird der Strom dann wieder stärker. (Vgl. Fig. 3, W.Br.) Dazu kommt, daß man es hier nur mit 2 Zweigen zu tun hat gegenüber 4 Zweigen bei der Brücke. Die Barrettermethode ist daher grundsätzlich der Brückenmethode bei Hochfrequenz überlegen.

Bei den Wechselstrommessungen handelt es sich meistens nicht darum, einfache Widerstände miteinander zu vergleichen, sondern es ist auch

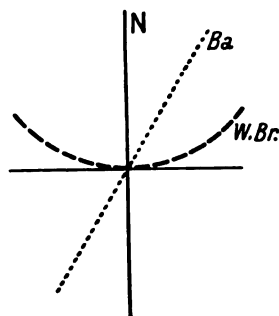


Fig. 3.

Selbstinduktion oder Kapazität in den Zweigen vorhanden. Diese müssen gleichzeitig mit dem Widerstand gemessen werden. Bei der Barrettermethode erfolgt das in folgender Art: Man schaltet in den Vergleichszweig eine variable Kapazität ein und kompensiert damit die Selbstinduktion, so daß nur ein Widerstand — reeller Teil des Widerstandsoperators — übrig bleibt. Der andere Zweig, der Meßzweig, wird auch

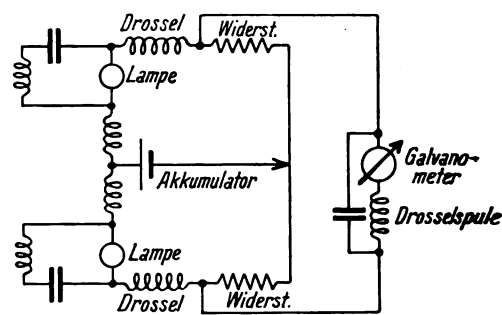


Fig. 2.

so abgeglichen, daß die vorhandene Selbstinduktion durch Kapazität, oder umgekehrt, kompensiert wird. Es bleibt demnach auch in diesem Zweige nur Widerstand übrig. Ist die Barretteranordnung symmetrisch, so erfolgt der Ausschlag Null, wenn diese Widerstände im Vergleichszweig und Meßzweig einander gleich sind. Wir erhalten also entsprechend den bekannten Brückenmethoden gleichzeitig zwei Gleichungen:

1. müssen Kapazität C und Selbstinduktion L einander aufheben: $\omega^2 LC = 1$.

2. müssen die Widerstände gleich sein: $R_1 = R_2$.

Dieses Verfahren ist für mittlere Frequenzen gut anwendbar, nicht aber für hohe Frequenzen, weil es praktisch nicht möglich ist, die beiden Zweige einander genau gleich zu machen und sie in gleichem Maße vor kapazitiver und induktiver Kopplung zu schützen. Die Messung erfolgt hier daher so, daß man den Vergleichszweig ungedändert läßt und im Meßzweig die zu messenden Teile durch andere bekannte Teile (Widerstände, Kondensatoren) austauscht, oder sie in bekannter Weise abändert. Dies muß jedoch ohne merkliche Änderung der Form und Potentialverteilung des Zweiges geschehen. Hierin liegt die Schwierigkeit der Methode, was unten näher erörtert werden soll.

2. Ausführung der Methode.

Es sollen hier nur die Grundsätze ohne technische Einzelheiten besprochen werden. Man kann die Barrettermethode sowohl mit Stromstößen betreiben, als auch mit einem ungedämpften Hochfrequenzstrom. Während in früheren Arbeiten stark gedämpfte Stromstöße angewandt wurden, handelt es sich hier, wo es auf scharfe Resonanz ankommt, entweder um wenig gedämpfte Stromstöße, oder um ungedämpfte Schwingungen.

Wir haben einmal die Stromstoßmethode mit Löschfunken und wenig gedämpftem Zwischen-

kreis verwandt, ferner auch ungedämpfte Schwingungen von Röhrendern, die jedoch meistens nur kurze Zeit, $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ Sekunde, durch die Anordnung geschickt wurden, so daß sie auch wie ein Stromstoß wirkten.

Günstig bei der Barrettermethode ist, daß die Empfindlichkeit außerordentlich groß ist und beinahe beliebig gesteigert werden kann. Ferner besteht ein grundsätzlicher Vorzug im folgenden:

Die eigentliche Messung beruht, wie gesagt, darauf, daß durch Kompensation von Selbstinduktion und Kapazität der Strom in dem Meßzweig ein Maximum wird und weiter, daß im Maximum der Ausschlag des Galvanometers Null wird, indem man den Widerstand entsprechend dem des Vergleichszweiges abändert.

Die Maximaleinstellung, die prinzipiell der normalen Resonanzmethode entsprechen würde,

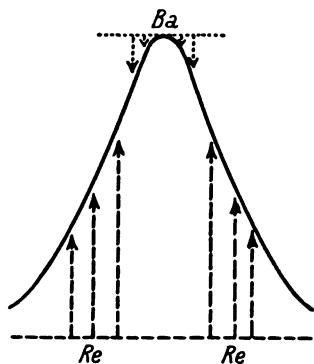


Fig. 4.

geschieht nun praktisch so, daß man nicht die großen Ausschläge um das Maximum herum mißt (Fig. 4, nach oben gerichtete Pfeile), sondern die kleinen Ausschläge um welche die Umgebung des Maximums von dem Ausschlag Null abweicht (Fig. 4, nach unten gerichtete Pfeile). Man ist also nicht abhängig von einer großen Konstanz der Stromquelle, da Schwankungen der Stromquelle nur prozentual auf die kleinen Ausschläge wirken. Bei der Resonanzmethode üben diese Schwankungen einen störenden Einfluß auf die Bestimmung der Resonanzkurve aus, und man muß, um den Resonanzpunkt sicher festzustellen, bis zu 50 Proz. des Maximalausschlags herabgehen. Die Lage des Maximums kann infolgedessen bei der Barrettermethode sehr viel sicherer festgestellt werden, und es können auch bei starker Dämpfung sowohl Widerstand als auch Selbstinduktion bzw. Kapazität genau gemessen werden.

Die eigentlichen Schwierigkeiten liegen auf einem anderen Gebiet und sie sind wohl bei allen Hochfrequenzmethoden die gleichen. Sie beruhen darauf, daß die Selbstinduktion oder

Kapazität des Meßzweiges durch die notwendigen Umschaltungen und Abänderungen des Zweiges, nicht in unkontrollierbarer Weise verändert werden darf. Am weitgehendsten wird dies vermieden, wenn überhaupt keine Umschaltungen erfolgen, sondern nur äußere Einwirkungen auf den Zweig zu untersuchen sind, z. B. Temperaturerhöhung, Einfluß der Spannung, Einfluß von Feldern und ähnliches. Um die Zweige wieder abzugleichen, bedarf es nur kleiner Abänderungen von Widerstand und Kapazität des Meßzweiges. Schwieriger liegt die Sache, wenn z. B. Drähte oder Flüssigkeiten ausgetauscht werden müssen; und hier ist große Sorgfalt notwendig¹⁾.

Bei der Kapazität erfolgt das Abgleichen verhältnismäßig einfach, ohne merkliche Änderung des Zweiges, indem ein Drehkondensator ein wenig gedreht wird. Man kann natürlich auch einen kleinen Kondensator einem größeren parallel schalten und durch dessen Änderung eine genaue Messung bewirken, jedoch ist dies bedenklich wegen der Selbstinduktion der Zuführungen der parallel geschalteten Kondensatoren und auch deshalb, weil die äußere Form des Zweiges durch größere Bewegungen des kleinen Kondensators abgeändert werden würde. Es ist vorteilhaft, die Kapazitätsänderungen an einem größeren Kondensatoren auszuführen, und zwar durch eine mikrometrische Verstellung, wie sie jetzt bei den Drehkondensatoren für Radiozwecke vielfach angewandt wird. Dabei wird die Form des Kondensatoren nur wenig verändert, und trotzdem wegen der mikrometrischen Drehung eine sichere Messung ermöglicht. Neue Schwierigkeiten macht der Widerstand.

Die grundlegenden Bedingungen für den Widerstand bei Hochfrequenzen sind:

1. Der Widerstand muß nicht merklich von der Frequenz abhängig sein, oder die Änderung muß genau berechnet werden können.
2. Die Abänderung des Widerstandes muß erfolgen können, ohne daß eine merkliche Ände-

¹⁾ In der Diskussion über diesen Vortrag auf der Gauversammlung in Halle wies Herr Debye noch besonders darauf hin, daß es nicht genügt, daß die Form des Zweiges der Widerstand und die Selbstinduktion oder die Kapazität erhalten bleiben, sondern daß auch die Potentialverteilung in dem ganzen Zweig die gleiche sein muß. Das ist ohnehin schon notwendig wegen der Kapazität gegen die Umgebung. Es treten aber noch „Querkapazitäten“ zwischen den verschiedenen Teilen des Zweiges hinzu. Man kann diese Fehlerquelle nicht grundsätzlich fortschaffen, sondern nur verkleinern, indem man einmal die Dimension aller Teile des Zweiges so klein als möglich macht, um die kapazitiven Wirkungen zu verringern und indem man die Potentialverteilung durch passende Anordnung möglichst der zu messenden anpaßt. Es soll hierauf später bei Veröffentlichung der einzelnen Anwendungen der Methode näher eingegangen werden.

rung der Selbstinduktion eintritt, oder die Änderung muß berechnet werden können.

Diese Bedingungen sind um so schwerer zu erfüllen, je höher die Frequenz ist, weil mit ihr die Hautwirkung und die kapazitiven Wirkungen immer mehr ansteigen. Die Selbstinduktion des Zweiges muß bei kurzen Wellenlängen so klein als möglich gemacht werden, damit die kompensierende Kapazität nicht zu klein wird. Bei zu kleiner Kapazität sind eben die kapazitiven Nebenschlüsse gefährlich, andererseits ist bei sehr kleiner Selbstinduktion jede noch so kleine Änderung der Selbstinduktion eine Fehlerquelle.

Als praktische Lösung für die Form des Widerstandes habe ich bisher für große Widerstände bis etwa 50 Ohm herunter Kohlewiderstände von Siemens (Ela. wd) angewandt, die

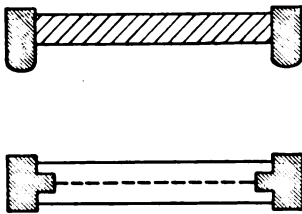


Fig. 5.

auf dicken nichtleitenden Zylindern eine dünne Kohleschicht tragen. Sie zeigen keinen merklichen Skineffekt. Ihr ziemlich hoher Temperaturkoeffizient ist nur bei starken Stromstößen störend. Wegen der großen Querschnitte ist die Selbstinduktion klein (vgl. Fig. 5). Vorläufig gibt es leider noch keine kleineren Widerstände als 50 Ohm im Handel. Zum Austausch der Kohlewiderstände wurden gleichgeformte Zylinder aus dünnem Kupferblech benutzt. Widerstände zwischen 50 und 5 Ohm wurden, wie bisher¹⁾, aus 0,03 mm dickem Nickelin- oder Manganindraht hergestellt, bei dem kein Skineffekt auch bei den höchsten verwandten Frequenzen zu befürchten war. Diese Drähte wurden bis zu etwa 10 cm Länge benutzt. Zum Austausch bei möglichst gleicher Selbstinduktion wurden gleichgeformte Kupferdrähte verwandt. Der kleine Hochfrequenzwiderstand dieser Drähte wurde berechnet und abgezogen. Da hier bei 10 cm Länge die Selbstinduktion von der Größenordnung von 200 cm ist, mußte genau auf gleiche Länge geachtet werden.

Für noch kleinere Widerstände unter 5 Ohm wurden kleine Flüssigkeitszellen mit platinirten Elektroden verwandt. Wegen der Verschiebungsströme mußte das Produkt ωCR klein gegen 1 sein. Das bedeutet für $\omega = \pi \cdot 10^8$, daß nur sehr

gut leitende Flüssigkeiten benutzt werden durften. Die Konzentration wurde mittels einer Pipette abgeändert, so daß eine genaue Abgleichung der Widerstände möglich wurde.

Es sei allgemein darauf hingewiesen, daß bei diesen Frequenzen ein Parallelschalten von Widerständen oder Kapazitäten nur mit großer Vorsicht verwandt werden darf, weil bei hohen Frequenzen die Selbstinduktion der Zuleitungen Fehler hervorruft.

Meß-Genauigkeit. Die Einstellung ist, wie erwähnt, entsprechend der großen Empfindlichkeit der Barretermethode sehr genau. Jedoch ist die Sicherheit der Messung absoluter Werte durch die oben genannten Fehlerquellen, insbesondere die Änderung der Form und der Potentialverteilung der Zweige stark beeinträchtigt. Die dadurch bedingten Fehler können nicht allgemein angegeben werden, sondern müssen im Einzelfall berechnet oder bestimmt werden. Sie steigen natürlich mit der Frequenz und mit der räumlichen Ausdehnung der Zweige. Handelt es sich nur um kleine Änderungen des Widerstandes oder der Kapazität bzw. Selbstinduktion, so lassen sich diese wegen der geringen notwendigen Änderung des Zweiges sehr genau messen.

Als vielleicht wichtigste Anwendung möchte ich die gleichzeitige Messung von Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen nennen. Eine leitende Flüssigkeitszelle entspricht (Fig. 5) einem Widerstand (R) mit parallel geschalteter Kapazität C . Der reelle Teil des Widerstandsoperators ist

$$A = R/1 + \omega^2 C^2 R^2.$$

Der imaginäre

$$B = -\frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}.$$

Wir können 3 Fälle unterscheiden:

$$\omega^2 C^2 R^2 \gg 1 \quad A = \frac{1}{\omega^2 C^2 R} \quad B = \frac{1}{\omega C}. \quad (1)$$

Man mißt also eine Kapazität und ein um so kleineres A , je schlechter die Flüssigkeit leitet. Diese Messungen sind mithin genau und leicht auszuführen.

$$\omega^2 C^2 R^2 = 1 \quad A = R/2 \quad B = -\frac{1}{2\omega C}. \quad (2)$$

Hier lassen sich A und B und damit R und C gleich gut messen.

$$\omega^2 C^2 R^2 \ll 1 \quad A = R$$

$$B = -\omega CR^2 = -\frac{1}{\omega C} \cdot \omega^2 C^2 R^2. \quad (3)$$

A und damit R ist gut meßbar, jedoch B um so weniger genau, je kleiner ωCR ist. Damit kommt

¹⁾ Vgl. E. Schott, Jahrb. d. dr. Tel. 18. 82, 1921.

man zu einer Grenze der Leitfähigkeit, über die hinaus C und damit die Dielektrizitätskonstante grundsätzlich nicht mehr gemessen werden kann. Je höher ω ist, um so höher liegt diese Grenze. Nehmen wir als Grenze $\omega CR = 1/5$, so berechnet sich für die höchste Frequenz, die man bei dieser Methode voraussichtlich wird anwenden können, — $\omega = \pi \cdot 10^8$ ($\lambda = 6$ m) — die Leitfähigkeit κ aus der Gleichung (Dielektrizitätskonstante $D = 80$)

$$\omega CR = \omega \cdot \frac{D}{4\pi R} 10^{-12} = 1/5 \quad \kappa \text{ zu } 2 \cdot 10^{-2}.$$

Dies würde bei einer wäßrigen Elektrolytlösung, etwa einer Äquivalentkonzentration $m = 0,1$ entsprechen. Bei $\omega = 2\pi \cdot 10^7$ ($\lambda = 30$ m) würde $\kappa = 2 \cdot 10^{-3}$ und $m = 0,02$ sein. Man kann also mit Hilfe dieser Methode die Frage nach dem Debye-Falkenhageneffekt untersuchen. Ich kann mitteilen, daß nach unserem bisherigen Ergebnis der Effekt sowohl bei der Leitfähigkeit wie bei der Dielektrizitätskonstante etwa der Theorie entsprechend vorhanden ist. Nähere Zahlenangaben möchte ich noch nicht machen, da die Arbeiten nicht abgeschlossen sind.

Jena, Juli 1930.

P. Debye und H. Menke, Bestimmung der inneren Struktur von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen.

Bei der Bestrahlung von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen erhält man ein Streubild, das durch Überlagerung zweier verschiedener Interferenzvorgänge zustande kommt. Läßt sich nun der intermolekulare Anteil der Streuung von dem innermolekularen isolieren, so kann man hieraus Schlüsse auf die Struktur der Flüssigkeit ziehen. Bisher wurde der Weg beschritten, daß man erst durch Rechnung versuchte, etwas über die gegenseitige Lagerung der Moleküle zu erfahren, um dann nachher das theoretische Resultat, wenn auch nur qualitativ, mit dem experimentellen Ergebnis zu vergleichen¹⁾. Selbst unter der denkbar einfachsten Annahme, daß nämlich die Moleküle sich wie harte Kugeln verhalten, ist es nicht möglich gewesen, die Rechnung exakt durchzuführen. Es schien uns daher angezeigt, den Weg in umgekehrter Richtung zu gehen, d. h. das experimentelle Resultat für die Streuung an die Spitze zu stellen und daraus ohne Voreingenommenheit abzuleiten, wie die Struktur der Flüssigkeit aussieht. Über die Ausführung dieses Verfahrens und über einige vorläufige Resultate wurde auf der Gautagung in Halle berichtet.

1) J. A. Prins, Zeitschr. f. Phys. **56**, 617, 1929. Weitere Literatur hier zitiert.

Untersucht wurde zunächst Quecksilber, das als einatomige Flüssigkeit besonders einfache Resultate ergeben sollte.

Bestrahlt man ein Volumen, welches N Quecksilberatome enthält, und würden die Streustrahlungen der einzelnen Atome nicht untereinander interferieren, so würde man die Intensität

$$J = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} N \psi^2 \quad (1)$$

beobachten. Hierin ist ψ^2 eine Funktion des Winkels ϑ zwischen Primär- und Sekundärstrahl, welche die Streuung des Einzelatoms charakterisiert (Atomformfaktor), während der Faktor $\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}$ eingeführt wurde, um der bei der

Streuung auftretenden Polarisation Rechnung zu tragen. Die Winkelverteilung von ψ^2 kann man entweder nach Fermi berechnen¹⁾ oder experimentellen Daten über die Streuung von Quecksilberdampf²⁾ entnehmen. Natürlich ist bei dem obigen Ansatz vorausgesetzt, daß die Korrekturen wegen der Absorption im bestrahlten Volumen schon ausgeführt worden sind. Besonders einfach wird diese Korrektur, wenn man den Primärstrahl auf eine freie Flüssigkeitsoberfläche auffallen läßt und die Streuung, die von der Auftreffstelle ausgeht, untersucht³⁾. Das ist der Grund, warum wir diese Methode der Beobachtung gewählt haben. Das Ergebnis des Versuches steht nun mit (1) nicht im Einklang; es treten bekanntlich Maxima und Minima der Intensität auf, die nach (1) nicht auftreten sollten. Als Variable galt zunächst der Winkel ϑ zwischen Primärstrahl und Sekundärstrahl; bequemer ist es, nicht ϑ selbst, sondern die Größe

$$s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2} \quad (2)$$

als Variable einzuführen. Rein experimentell kann man dann das Ergebnis des Versuches darstellen, indem man an Stelle von (1) ansetzt

$$J = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} N \psi^2 E(s). \quad (3)$$

Hierin ist dann $E(s)$ eine rein experimentell bestimmbare Funktion von s . Diese Funktion ist nach unseren Versuchen in Fig. 1 dargestellt; für große Werte von s nähert sich E dem Werte 1. (Daß $E(s)$ dargestellt werden konnte für Werte von s , die über 2 hinausgehen, hat seinen Grund darin, daß die Versuche, die ursprünglich mit $Cu-K_\alpha$ -Strahlung ausgeführt wurden, nachträglich noch vervollständigt werden konnten durch

- 1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.
- 2) P. Scherrer u. A. Stäger, Helv. Phys. Acta, **1**, 518, 1928.
- 3) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 348, 1930.

Versuche mit $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung von kürzerer Wellenlänge.)

Die Aufgabe ist nun, aus der experimentellen Kurve $E(s)$ die Struktur der Flüssigkeit zu bestimmen. Dazu verhilft die folgende Überlegung. Markiert man in der Flüssigkeit zwei Atome, denkt sich mit dem einen Atom mitwandernd und bringt am Ende einer Strecke r von diesem

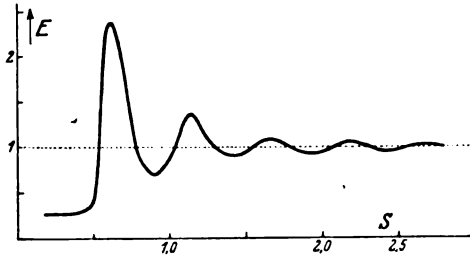


Fig. 1.

Zentralatom ein Volumelement dS an, so wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das zweite Atom mit seinem Mittelpunkt in dS ist, geschrieben werden können

$$W \frac{dS}{V}. \quad (4)$$

Ist V das ganze zur Verfügung stehende Volumen, so würde $W = 1$ bedeuten, daß alle Abstände r gleichberechtigt sind. Im allgemeinen wird aber W von r abhängen. Gelingt es, diese Wahrscheinlichkeitsfunktion zu bestimmen, so wird damit die Struktur der Flüssigkeit beschrieben sein.

Man nehme nun zunächst W als bekannt an. Dann läßt sich zeigen, daß die Funktion $E(s)$ berechnet werden könnte nach der Formel

$$s[1 - E(s)] = 2 \frac{\lambda^3}{d^3} \int_0^{\infty} \varrho [1 - W(\varrho)] \sin 2\pi s \varrho d\varrho. \quad (5)$$

Als Variable ist hier nicht der Abstand r selbst, sondern das Verhältnis Abstand zur Wellenlänge

$$\varrho = \frac{r}{\lambda} \quad (6)$$

gewählt. Die Größe d ist definiert durch den Ansatz

$$Nd^3 = V, \quad (6')$$

d^3 ist also das einem Atom zur Verfügung stehende Volumen. Nun liegt aber der Fall umgekehrt. Bekannt ist nicht W als Funktion von ϱ , sondern E als Funktion von s . Mit Hilfe des Fourierschen Lehrsatzes läßt sich indessen (5) umkehren und man erhält

$$\varrho [1 - W(\varrho)] = 2 \frac{d^3}{\lambda^3} \int_0^{\infty} s [1 - E(s)] \sin 2\pi \varrho s ds. \quad (7)$$

Um aus der beobachteten Kurve $E(s)$ den Wert der Wahrscheinlichkeitsfunktion W für irgendeinen Wert des in Wellenlängen gemessenen Abstandes ϱ zu finden, braucht also nur die in (7) angedeutete Integration ausgeführt zu werden. Auf diese Möglichkeit haben schon Zernike und Prins¹⁾ hingewiesen; ihnen standen aber keine Intensitätskurven zur Verfügung, die sie hätten benützen können. Was bei der wirklichen Ausführung jener Vorschrift für W im Falle des Quecksilbers herauskommt, zeigt Fig. 2, in welcher die Abstände vom Zentralatom in Å angegeben sind. Zunächst ist klar, daß gewisse Abstände, etwa 3 Å, 5, 6 Å, 8, 1 Å usw. bevorzugt sind und Zwischenabstände durch das Atom möglichst vermieden werden. Die Kurve zeigt somit, daß selbst in der Flüssigkeit eine Art quasi-kristalline Struktur vorhanden ist und definiert diese Struktur mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitskurve quantitativ. So liest man z. B. aus der Kurve ab, daß der Abstand 3 Å etwa sechsmal wahrscheinlicher ist, als der Abstand 4 Å. Für kleine Abstände sollte man $W = 0$ erwarten. Die Integration nach (7) ergab statt dessen den gestrichelten Teil der Kurve. Die

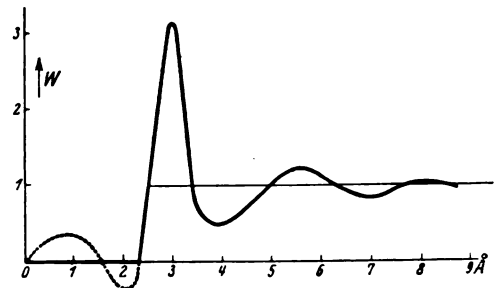


Fig. 2.

Abweichung erklärt sich daraus, daß zur Berechnung der W -Kurve für kleine Abstände gerade der Verlauf der E -Kurve für große Werte von s maßgebend wird. Die Intensitätsverteilung in den Maxima und Minima höherer Ordnungen ist aber experimentell nur weniger genau zu bestimmen. Im übrigen wird an der Verbesserung der Intensitätskurve, sowie an der Ausdehnung der Methode auf andere Stoffe, insbesondere solche mit Molekülen größerer Atomzahl, gearbeitet.

1) F. Zernike u. J. A. Prins, Zeitschr. f. Phys. **41**, 184. 1927. Man vergleiche insbesondere die Schlußbemerkungen dieser Arbeit.

Leipzig, Physik. Inst. der Universität, Juli 1930.

Erich Nährung, Die Totalreflexion der Röntgenstrahlen.

Die einfachste und bequemste Methode zur Bestimmung des Brechungsindex der Röntgenstrahlen ist die der Totalreflexion. Bekanntlich ist die Abweichung des Brechungsindex von Eins bestimmt durch den Grenzwinkel der Totalreflexion nach der Beziehung $\delta = \frac{1}{2}\vartheta_0^2$, wo ϑ_0 der Grenzwinkel bedeutet. Diese Beziehung hat als theoretische Voraussetzung die Gültigkeit der Fresnelschen Reflexionsformel. Nach derselben fällt die Reflexionskurve an der Grenze der Totalreflexion sehr steil ab; siehe Fig. 2, für $k = 0$. Es ist dort das Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von $q = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{\text{Glanzwinkel}}{\text{Grenzwinkel}}$ aufgetragen. Es ist daher leicht, hieraus den Grenzwinkel photographisch zu bestimmen. Dies gilt aber nur solange wie das reflektierende Medium durchsichtig ist. Für undurchsichtige Medien verläuft die Kurve flacher und es existiert kein eigentlicher Grenzwinkel mehr. Von einer bestimmten Absorption an gibt es überhaupt keine Totalreflexion mehr und die Reflexionskurve fällt schon von Null ab. Dieselben Verhältnisse liegen auch bei Röntgenstrahlen vor. Sie befinden sich hinsichtlich der Durchlässigkeit in einem Gebiet zwischen vollkommener Durchsichtigkeit wie Glas und vollkommener Undurchsichtigkeit wie Metall für optisches Licht. Diese Betrachtungen sind schon bald nach der Entdeckung der Totalreflexion der Röntgenstrahlen angestellt worden; vor allem haben sich J. A. Prins¹⁾ und R. Forster²⁾ mit dieser Frage beschäftigt. Doch ist bis jetzt nie quantitativ geprüft worden, wie weit sich Übereinstimmung zwischen der von oben genannten Forschern entwickelten Formel und dem Experiment ergibt.

Eine besonders einfache Formel hat F. Jentzsch³⁾ durch Übertragen der Formel der Metalloptik auf Röntgenstrahlen gefunden. Er geht aus von der bekannten Fresnelschen Formel

$$r_p = \frac{n^2 \cos \varphi - \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi}}{n^2 \cos \varphi + \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi}}.$$

Um der Absorption Rechnung zu tragen, muß man den Brechungsindex komplex ansetzen in der Form $s = n - i\kappa$, wo κ der wellenoptische Absorptionsindex bedeutet. Dieser läßt sich leicht aus dem geometrischen Absorptionskoeffizienten nach der Beziehung $\kappa = \frac{\mu \cdot \lambda}{4\pi}$ berechnen.

Setzen wir hier für $n = (1 - \delta) - i\kappa$, so ergibt sich als Endresultat für das Verhältnis der reflektierten Intensität zur einfallenden

$$R = \frac{1 - aq + \frac{a^2}{2}}{1 + aq + \frac{a^2}{2}},$$

wo

$$a^2/2 = q^2 - 1 + \sqrt{(q^2 - 1)^2 + k^2}$$

$$q = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{\vartheta}{\sqrt{2\delta}}$$

$$k = \frac{\kappa}{\delta}.$$

Eine einfache Rechnung zeigt, daß die Komponente parallel der Einfallsebene gleich der senkrecht zu ihr ist, weshalb die Indexbezeichnung p und s fortgelassen werden kann.

Diese Formel gestattet nun, den Reflexionsverlauf für jedes Spiegelmateriale und für jede Wellenlänge leicht zu berechnen, wenn δ und κ gegeben sind. Doch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, auch umgekehrt aus der Reflexionskurve δ und κ zu berechnen, abgesehen von einer Ausnahme, wie wir später sehen werden.

Die Prüfung der Formel mußte nun indirekt ausgeführt werden, d. h. es wurde untersucht, ob sich die experimentell gemessenen Werte mit den theoretischen in Übereinstimmung bringen lassen. Zu dem Zweck wählte ich ein Spiegelmateriale, für das die Dispersion eine normale in dem untersuchten Wellenlängengebiet ist, für das also die Drude-Lorentzformel gilt. Als solches ergab sich für 1,0 bis 2,4 A. E. Silber und auch besonders deshalb, weil für Silber die neusten Messungen des Absorptionskoeffizienten von J. Backhurst¹⁾ vorliegen.

Die experimentelle Untersuchung wurde folgendermaßen ausgeführt.

Ein an einem Kalkspat monochromatisierter Röntgenstrahl wurde auf 0,05 mm Breite ausgeblendet und an dem Silberspiegel reflektiert. Die reflektierte Intensität wurde dann in Abhängigkeit von der Spiegelstellung gemessen. Sehr große Sorgfalt wurde auf genaue Justierung von Strahlengang und Spiegel verwandt. Schwierigkeit machte die Bestimmung der Nullstellung des Spiegels. Nach zahlreichen Vorversuchen wurde schließlich folgender Weg gefunden: Der Spiegel wurde in einen beliebigen Winkel gedreht, und der reflektierte und der primäre Strahl photographisch aufgenommen. Aus den bekannten Entfernungen läßt sich daraus die Spiegelstellung genau bestimmen. Von dieser Anfangsstellung an wurde nun der Spiegel um je eine Minute weiter gedreht und jedesmal die reflektierte Intensität ionometrisch gemessen. Es ergab sich dann eine Intensitätsverteilung in Ab-

1) J. A. Prins, Zeitschr. f. Phys. **47**, 479, 1928.

2) R. Forster, Helv. Phys. Acta **1**, 18, 1928.

3) F. Jentzsch, Physik. Zeitschr. **30**, 268, 1929; siehe auch E. Nährung, Physik. Zeitschr. **31**, 406, 1930.

1) J. Backhurst, Phil. Mag. (7) **7**, 353, 1929

hängigkeit von dem Glanzwinkel, wobei fürs erste die Y-Ordinate in beliebigem Maß angegeben ist. Die Kurve gibt also jetzt noch nicht die gesuchte Reflexionskurve an. Um dieses zu gewinnen, wurde δ nach der Drude-Lorentz-

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi m c^2} \cdot \frac{s}{A} \sum \frac{Z \cdot \lambda_j^2 \lambda^2}{\lambda_j^2 - \lambda^2}$$

$$\delta = 0,2638 \left[\frac{2 \cdot 0,485^2 \cdot \lambda^2}{0,485^2 - \lambda^2} + \frac{2 \cdot 3,260^2 \cdot \lambda^2}{3,260^2 - \lambda^2} + \frac{2 \cdot 3,505^2 \cdot \lambda^2}{3,505^2 - \lambda^2} + \frac{4 \cdot 3,684^2 \cdot \lambda^2}{3,684^2 - \lambda^2} + 37 \cdot \lambda^2 \right].$$

Bei einem bestimmten Winkel wurde die gemessene Intensität gleich der theoretischen gesetzt und sämtliche gemessenen Werte danach umgerechnet. Dies ergab die wirkliche Reflexionskurve.

Ein Vergleich der theoretischen Kurve mit den experimentell bestimmten Werten zeigt, daß

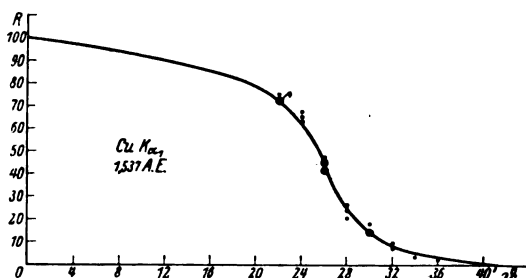


Fig. 1.

die experimentellen Werte innerhalb der Meßgenauigkeit mit den theoretischen zusammenfallen; siehe z. B. Fig. 1, eine der so erhaltenen Kurven für $\lambda = 1,537$ A.E. (Cu-K_{α_1}).

Hier stellt die ausgezogene Kurve die theoretisch berechnete Reflexionskurve dar, während die gemessenen Werte als Punkte aufgetragen sind. Die mit einem Kreis umgebenen Werte sind zweimal gemessen. Der mit einem Fähnchen markierte Punkt ist der Bezugspunkt.

Sowurde mit den Wellenlängen $\text{Wo-L}_{\beta_1} = 1,242$, $\text{Wo-L}_{\beta_2} = 1,279$, $\text{Wo-L}_{\alpha_1} = 1,473$, $\text{Cu-K}_{\alpha_1} = 1,537$ und $\text{Cr-K}_{\alpha_1} = 2,358$ A.E. geprüft. In allen Fällen ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit Übereinstimmung.

Welche Bedeutung hat nun diese Formel und ihre quantitative experimentelle Prüfung?

Sehen wir uns die Reflexionskurven in Abhängigkeit von der Absorption (Fig. 2) an, so zeigt sich, daß es bei großer Absorption nicht möglich ist, δ durch Totalreflexion zu bestimmen. Andere Methoden wie Ablenkung am Prisma versagen auch wegen der großen Absorption; die Bestimmung von δ aus der Abweichung vom Bragg'schen Gesetz ist nur bei Kristallen möglich. So gäbe es also keine Bestimmung von δ für langwellige Röntgenstrahlen. Doch unter bestimmten Bedingungen ermöglicht obige For-

mel für die betreffende Wellenlänge berechnet und aus δ und dem experimentell bestimmten Absorptionskoeffizienten die Reflexionskurve nach obiger Formel gefunden. Die Berechnung von δ geschah nach der Formel

mel seine Messung. Wie die Kurve Fig. 2 zeigt, schneiden die verschiedenen Reflexionskurven die Ordinate in $q = 1$, also an der Stelle des Grenzwinkels, bei etwa $R_0 = 20$, wenn die Absorption oder genauer gesagt k groß ist, während für kleinere k der Schnittpunkt bedeutend höher

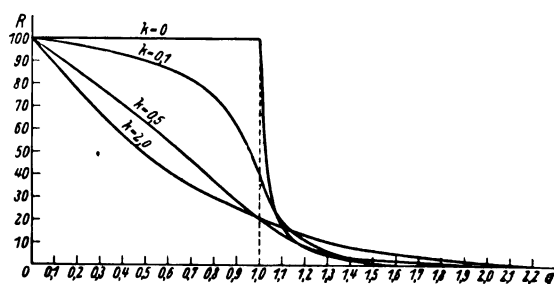


Fig. 2.

liegt. Genauer zeigt Fig. 3 diese Abhängigkeit. Hier sind die R_0 -Werte für $q = 1$ in Abhängigkeit von k aufgetragen. In dem Bereich von 0,0 — 0,4 fällt die Kurve steil ab, um dann von etwa 0,5 — 1,8 ein Minimum von $R_0 = 17$ bis 18 Proz. erreicht zu haben. Zeigt nun eine ungefähre Übersichtsrechnung, daß für die untersuchende Wellenlänge k zwischen 0,5 und 2,0 liegt, so wissen wir, daß $R_0 = 18$ Proz. ist. Wir

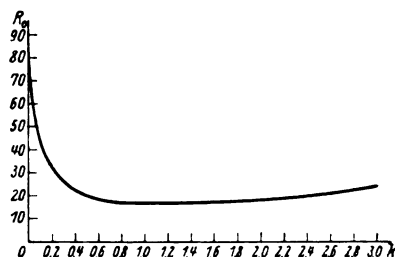
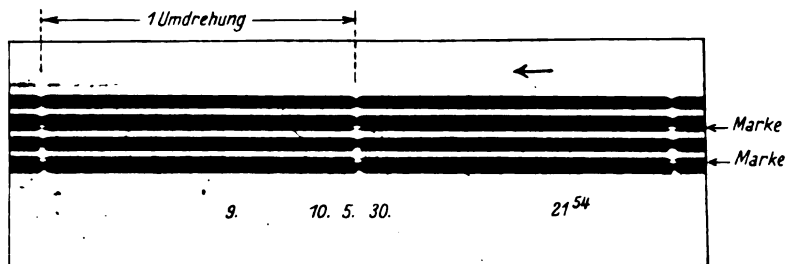


Fig. 3.

brauchen also nur die Reflexionskurve zu messen, und es entspricht dann der Reflexion 18 Proz. der theoretische Grenzwinkel, woraus sich dann leicht δ berechnen läßt. So ist z. B. bei Silber für 5 A. E. δ ungefähr $191 \cdot 10^{-6}$, etwa $250 \cdot 10^{-6}$ und k also 1,3. Es muß daher $R_0 = 18$ Proz. sein. Es ist an Hand der obigen Formel somit



Registrierung der Interferenzstreifen beim Michelson-Interferometer.

möglich, unter bestimmten Bedingungen auch für langwellige Röntgenstrahlen δ zu bestimmen.

Erwähnt sei noch, daß gleichzeitig J. Thibaud¹⁾ dieselben Betrachtungen angestellt hat. Er kommt formal, abgesehen von kleinen Umstellungen, zu derselben Formel und weist ihre Gültigkeit an Messungen von Dershem²⁾ bei $\lambda = 44,6$ A. E. nach. Es ist somit also auch die Gültigkeit obiger Formel für lange Wellen bewiesen.

Diese Untersuchung wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, weshalb ihr hier der verbindlichste Dank ausgesprochen sei.

- 1) J. Thibaud, Journ. de phys. et le Radium (7) 1, 37, 1930.
2) E. Dershem, Phys. Rev. 34, 1015, 1929.

Jena, Institut für wissenschaftliche Mikroskopie und angewandte Optik, Juli 1930.

G. Joos (Jena), Die Jenaer Wiederholung des Michelson-Versuchs. (Mit Tafel XXVI.)

Nachdem durch die Mitteilungen von D. Miller¹⁾ Zweifel am Ergebnis dieses grundlegenden Versuchs aufgetaucht waren, wurde von der Firma Carl Zeiß unter Leitung des Verf. eine Wiederholung dieses Versuchs in Angriff genommen. Das gesteckte Ziel war, bei einem großen Lichtweg (21 m), der bei Vorhandensein des Millerschen Effektes eine gut beobachtbare Streifenverschiebung gewährleistet, photographische Registrierungen der Interferenzstreifen zu erhalten, welche auch noch kleine Schwankungen objektiv nachzuweisen gestatten. Die genaue Beschreibung des Apparats erfolgt an anderer Stelle. Hier sei nur folgendes erwähnt: Das Spiegelsystem war auf einem Kreuz montiert, das aus 4 großen Platten geschmolzenen Quarzes zusammengesetzt war und das zur Verminderung der Übertragung von Erschütterungen an einer großen Zahl von Federn an einem drehbaren Rahmen aufgehängt war. Das Ganze war noch von Aluminiumwänden umhüllt. Die Interferenzstreifen wurden wegen des guten Reflexionsvermögens des Silbers für grünes Licht mit der $H\gamma$ -Linie 5461 A. E. erzeugt. Sie wurden mittels eines Hohlspiegels auf die in der Drehachse liegende Platte abgebildet. Am Ort der Interferenzen waren außerdem als Nullmarken 3 Drähte gespannt, die gleichzeitig mit den Streifen abgebildet wurden. Senkrecht zu den Streifen war nun ein schmaler Spalt angebracht, welcher ein wenige Zehntelmillimeter breites Stück

ausblendete und vor dem die Platte während der Rotation des Apparates vorbeilief. Die Figur gibt eine so erzeugte Registrierung wieder. Die im Negativ hellen senkrechten Striche sind durch eine kurzdauernde Abblendung der Lampe erzeugt und markieren eine bestimmte Stellung des Interferometers. Zwischen zwei solchen Strichen hat daher eine Umdrehung stattgefunden. Wäre ein „Ätherwind“-Effekt vorhanden, so müßten die Interferenzen während einer Umdrehung eine doppelte Sinusschwingung beschreiben, da es sich ja um einen quadratischen Effekt handelt. Mit dem Auge, das für Krümmungen von fast geraden Kurven sehr empfindlich ist, ist jedenfalls nicht die Spur zu erkennen.

Um aber eine obere Grenze für einen noch möglichen Effekt angeben zu können, wurden die Aufnahmen an 8 Stellen quer photometriert und der Abstand der Maxima und Minima der Schwärzung von den Nullmarken gemessen. Die Schwankungen überstiegen bei den einzelnen Aufnahmen nie 5 Tausendstel Streifenbreite. Nahm man das Mittel aus den beiden Hälften der Umdrehung und aus zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen, so blieben sie meist unter 2 Tausendstel. Daß auch diese Größen nichts mit einem reellen Effekt zu tun haben, ergibt sich daraus, daß bei einer über 24 Stunden erstreckten Serie von Aufnahmen, diese Schwankungen keinen Gang zeigen, wie er aus der Ätherwindtheorie zu erwarten wäre. Man kann also mit Sicherheit sagen, daß der Effekt kleiner als 1 Tausendstel Streifenbreite sein muß im Gegensatz zu D. Miller, der beim anderthalbfachen Lichtweg bis zu $\frac{1}{10}$ Streifenverschiebung kam. Nachdem Miller seine ursprüngliche Behauptung, daß der positive Effekt nur in der Höhe vorhanden sei, zurückgezogen hat und er das positive Ergebnis auch im Tiefland beobachtet, dürfte er durch die Jenaer Versuche, die zum erstenmal Registrierungen, also von jedermann nachprüfbare Urkunden lieferten, endgültig widerlegt sein.

Cl. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, Die Polarisation der Ramanstrahlung in Kristallen.

Es wurde die Polarisation der an Kalkspat, Natriumnitrat und Gips gestreuten Ramanstrahlung beobachtet.

Zur Beschreibung der Versuchsergebnisse führen wir folgendes Koordinatensystem ein: x -Achse = Einstrahlungsrichtung, y -Achse = Beobachtungsrichtung, z -Achse = Lot auf der Einfallsebene. Das Primärlicht (Quarz-Quecksilberlampe) war unpolarisiert. Die Streukörper waren Würfel von ca. 1 cm Kantenlänge aus Kalkspat

1) Zusammenfassender Bericht und Diskussion, Astrophys. Journ. 68, 1, 1928.

Kalkspat und Natronsalpeter.

	Optische Achse parallel			Beobachter
	x	y	z	
7 μ , 9 μ , 14 μ	$\varrho = 0$	$\varrho < 1$	$\varrho > 1$ (CaCO_3) $\varrho = \infty$ (NaNO_3)	Schaefer, Matossi, Aderhold
9 μ	$\varrho = 0$	—	$\varrho = 0$	Cabannes
7 μ , 14 μ	$\varrho = 1$	—	$\varrho = \infty$	
9 μ	$\varrho = 0$	$\varrho = 0$	$\varrho = 0$	Theorie (Leontowitsch)
7 μ , 14 μ	$\varrho = 0$ oder ∞	$\varrho = 0$ oder 1	$\varrho = 0$ oder 1	
35 μ , 65 μ	$\varrho > 1$	$\varrho < 1$	$\varrho < 1$ (CaCO_3) $\varrho = 1$ (NaNO_3)	Schaefer, Matossi, Aderhold
35 μ , 65 μ	$\varrho > 1$	—	$\varrho > 1$	Cabannes

und Natronsalpeter, bei denen die optische Achse parallel einer Würfelkante orientiert war. Von Gips wurde ein quaderförmig geschliffenes Stück benutzt; die optische Normale war parallel einer Kante. Als Analysator diente ein Kalkspatprisma, welches die Intensitäten I_x bzw. I_z der parallel x bzw. z schwingenden Komponenten trennte. Im Spektrograph erhielt man so auf der photographischen Platte übereinander die Spektrogramme für die beiden Komponenten.

In der obenstehenden Tabelle sind die beobachteten Werte von $\varrho = \frac{I_x}{I_z}$ mitgeteilt. Es sei dazu bemerkt, daß Cabannes¹⁾ für Kalkspat z. T. andere Werte beobachtet hat, was wahrscheinlich auf die Benutzung eines 30°-Prismas als Streukörper zurückzuführen ist.

Ferner sind in die Tabelle die aus der Theorie von Mandelstam, Landsberg und Leontowitsch²⁾ unter Voraussetzung trigonaler Symmetrie abgeleiteten Werte nach Leontowitsch³⁾ eingetragen. Die Diskrepanzen, die sich hier zwischen Theorie und Beobachtung ergeben, können behoben werden, wenn man annimmt, daß die CO_3 -Gruppe als gleichschenkliges Dreieck ausgebildet ist, wie es schon auf Grund der Ultrarotmessungen früher gefordert wurde⁴⁾. (Näheres hierüber siehe in einer demnächst in der Zeitschr. f. Phys. erscheinenden Mitteilung von F. Matossi.)

Bei Gips ist bemerkenswert, daß für die inaktive Frequenz bei 10 μ sich überall $\varrho \ll 1$ ergibt, was mit der Annahme eines schwach ver-

zerrten Tetraeders für die Gestalt der SO_4 -Gruppe gut zu vereinbaren ist. Ferner ist hervorzuheben, daß die beiden Linien des Kristallwassers verschiedene Polarisation besitzen. Eine ausführliche Mitteilung über die besprochenen Versuche wird in der Zeitschr. f. Phys. erscheinen.

Gips

	Optische Normale parallel			
	x	y	z	
2,86 μ	$\varrho = \infty$	Linie fehlt	$\varrho = 0$ Linie	} Kristallwasser
2,95 μ	$\varrho = 0$	$\varrho = 1$	sehr schwach ($\varrho = \infty$)	
9 μ	$\varrho = 1$	$\varrho < 1$	$\varrho \gg 1$	
10 μ	$\varrho \ll 1$	$\varrho \ll 1$	$\varrho \ll 1$	
15 μ , 16 μ	$\varrho \gg 1$	$\varrho < 1$	$\varrho = 1$	
20 μ , 24 μ	$\varrho \ll 1$	$\varrho < 1$	$\varrho \ll 1$	

Breslau, im Juli 1930, Physikalisches Institut der Universität.

K. Schnetzler (Jena), Untersuchungen an Linienspektren von Kristallen.

1. Das Absorptionsspektrum des Kaliumpermanganats.

Mischkristalle von KMnO_4 mit KClO_4 mit einem Gehalt von etwa $\frac{1}{10000}$ KMnO_4 zeigen bei der Temperatur der flüssigen Luft das bekannte Absorptionsspektrum des MnO_4 -Ions zwischen 6000 und 4000 Å. aufgelöst in sieben äquidistante Dubletts mit einer Wellenzahldifferenz von 767 cm^{-1} . Dies entspricht einer Eigenschwingung des MnO_4 Radikals von 13,0 μ . Das Intensitätsverhältnis im Dublett ist etwa 2 : 1, wobei die kurzwelligere Komponente die schwächere ist. Es läßt sich nicht etwa durch Zuord-

1) J. Cabannes, Transact. of the Faraday Soc. 813, 1929.

2) L. Mandelstam, G. Landsberg und M. Leontowitsch, Zeitschr. f. Phys. 60, 334, 1930.

3) M. Leontowitsch, Zeitschr. f. Phys. 61, 548, 1930.

4) Cl. Schaefer, F. Matossi und F. Dane, Zeitschr. f. Phys. 45, 493, 1927.

nung der einzelnen Komponenten zu ordentlichem und außerordentlichem Strahl deuten, das Dublett dürfte vielmehr auf einem doppelten Elektronenterm beruhen.

2. Der Zeemaneffekt des Kaliumchromselenats.

Dieser regulär kristallisierende Alaun zeigt trotz völliger optischer Isotropie starke Abhängigkeit der magnetischen Aufspaltung von der Orientierung, wobei bald die σ -Komponente, bald die π -Komponente stärker beeinflusst wird. Maßgebend scheint nicht die optische Symmetrie, sondern die des Gitters selbst zu sein.

Ausführlicher Bericht erscheint demnächst in der Zeitschr. phys. Chem. (B).

G. Podolanski (Jena), Die Polarisation zweier Wasserstoffatome im Grundzustand.

Die Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome im Grundzustand wurde nach der Wellenmechanik erstmalig berechnet von Heitler und London¹⁾. Sie fanden als Folge der Durchdringung der Ladungswolken zwei Wechselwirkungsarten, die der chemischen Bindung bzw. der elastischen Reflexion entsprechen und beide exponentiell abklingen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Joos wurde versucht, für die Wechselwirkungsenergie eine höhere Näherung zu berechnen, die insbesondere auch den Polarisations-term liefern sollte, d. h. Glieder, die mit einer Potenz der reziproken Entfernung verschwinden. Das gelang mit Hilfe des Ritzschen Verfahrens, das sich in ähnlichen Fällen als sehr brauchbar erwiesen hatte.

Kurz vor Beendigung der Rechnung erschien die Arbeit von Eizenschitz und London²⁾, die die homöopolaren Bindungskräfte mit Hilfe der Schrödingerschen Störungstheorie behandelt. Vor dieser hat unsere Berechnung den Vorteil der Einfachheit und Durchsichtigkeit. In den Resultaten decken sich beide Arbeiten.

Das hier angewandte Verfahren stützt sich bekanntlich auf das zu der Differentialgleichung gehörige Variationsproblem, das für die Wellenmechanik lautet

$$\delta \int \left\{ \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 (\text{grad } \Psi \cdot \text{grad } \Psi^*) + \Psi V \Psi^* \right\} d\tau = 0 \quad (1)$$

mit der Nebenbedingung

$$\int \Psi \Psi^* d\tau = 1. \quad (2)$$

Das Integral (1) stellt die Energie dar.

1) Zeitschr. f. Phys. **44**, 455, 1927.

2) Zeitschr. f. Phys. **60**, 491, 1930.

Nach Ritz führt man nun das Variationsproblem auf eine gewöhnliche Minimaufgabe zurück, indem man für Ψ eine Entwicklung nach zulässigen Vergleichsfunktionen ansetzt und die Koeffizienten der Entwicklung so bestimmt, daß das Variationsintegral einen Extremwert annimmt.

Ausgangspunkt jeder Lösung bleibt natürlich die von Heitler und London gefundene nullte Näherung für die Eigenfunktion

$$\Psi = C(\psi_1 \varphi_2 \pm \psi_2 \varphi_1), \quad (3)$$

wobei ψ und φ die Eigenfunktionen des ungestörten Wasserstoffatoms, bezogen auf den einen oder andern Kern, sind, und der Index die Nummer des beteiligten Elektrons angibt.

Als sehr fruchtbar erwies sich der Gedanke, nicht Ψ — die Eigenfunktion des Gesamtsystems — selbst explizite zu erweitern, sondern die Form (3) beizubehalten und die Eigenfunktion des Einzelatoms ψ bzw. φ zu „stören“. Für ψ wurde der Ansatz gemacht

$$\psi = \sum_{l,m} c_l^m(r) P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \quad (4)$$

wobei die $c_l^m(r)$ die Form haben: Polynom $(r) \cdot e^{-kr}$. Die Koeffizienten der Polynome sowie die k wurden durch die Minimalbedingung (1) bestimmt.

Es ergab sich in Übereinstimmung mit Eizenschitz und London für die Polarisationsenergie eine Entwicklung nach negativen Potenzen der Entfernung, die mit dem Glied R^{-6} beginnt.

Weiter konnte bestätigt werden, daß nur interkombinationsfähige Terme einen Beitrag zur Polarisation liefern.

Schließlich ergab sich auch die Größe des variablen Dipols in hinreichender Übereinstimmung mit Eizenschitz und London. Durch Hinzunahme weiterer Glieder der Entwicklung (4) kann das induzierte Dipolmoment mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden.

H. Lucas (Jena), Zur quantitativen Spektralanalyse der Alkalien.

Die üblichen Methoden der quantitativen Spektralanalyse benutzen als Kriterium für eine bestimmte Konzentration die Intensitätsgleichheit zweier Linien von Grund- und Zusatzsubstanz. Bei der Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Na und K sind aber diese Methoden wegen der Linienarmut beider Elemente nicht ohne weiteres anwendbar. Dem Übelstand der geringen Auswahl an Linien kann nun bis zu einem gewissen Grade durch stufenweise Abschwächung abgeholfen werden, derart, daß als

Kennzeichen einer bestimmten Konzentration nicht die Gleichheit, sondern ein bestimmtes Intensitätsverhältnis genommen werden kann.

Durch Vergleich mit einer Lichtquelle bekannter Intensitätsverteilung (Kohlebogen) wurde unter Benutzung der Hansenschen¹⁾ Stufenblendenanordnung und des lichtelektrischen Registrierphotometers stets das wahre Intensitätsverhältnis ermittelt.

Die Untersuchung beschränkte sich auf den Lichtbogen zwischen salzgefüllten Kohleelektroden und den Funken zwischen Flüssigkeitsoberflächen.

Lichtbogen. Der Lichtbogen wurde stigmatisch auf den Spalt des Spektrographen abgebildet und jede Linie in Abständen von 1 mm senkrecht zur Spaltrichtung photometriert. Es ergab sich eine starke Abhängigkeit nicht nur der absoluten Intensität, sondern auch des Intensitätsverhältnisses von Na- und K-Linien von der Entfernung der leuchtenden Zone von den Elektroden. Die Anregung ist in der Nähe der Anode am stärksten und hat im mittleren Teil ein Minimum. In der Mitte, also im Bereich niedriger Temperatur und niedriger Elektronengeschwindigkeit überwiegt das leichter anzuregende Element K, was den allgemeinen Vorstellungen über die Anregungsvorgänge durchaus entspricht.

Um eine Konstanz des Lichtbogens für eine quantitative Spektralanalyse zu erzielen, sind daher folgende Bedingungen notwendig:

1. Benutzung der gleichen Bogenzone,
2. Einhaltung der Bogenlänge,
3. Konstanz von Stromstärke und Spannung.

Unter Einhaltung dieser Forderungen wurde der Bogen auf die Reproduzierbarkeit der Anregungsbedingungen untersucht.

Vergleicht man das Intensitätsverhältnis von Linien, deren obere Terme annähernd die gleiche Anregungsspannung haben, aber Glieder verschiedener Serien sind, so zeigt es sich, daß diese innerhalb der Meßgenauigkeit konstant sind. Hier ergibt sich für:

$$K: \frac{2^2P - 4^2S}{2^2P - 5^2D} = \frac{5802 \text{ AE}}{5832 \text{ AE}} = 1,82$$

mit einer maximalen Abweichung von 9,3 Proz. und

$$K: \frac{2^2P - 6^2D}{2^2P - 5^2S} = \frac{5364 \text{ AE}}{5340 \text{ AE}} = 1,22$$

mit einer maximalen Abweichung von 4,1 Proz.

Dagegen ergaben solche Linien, deren Ausgangsniveaus sehr verschieden hoch liegen, ein von den Betriebsbedingungen stark abhängiges

Intensitätsverhältnis. Dazu gehören auch Linien derselben Serie. Es betrug für:

$$K: \frac{2^2P - 6^2D}{2^2P - 5^2D} = \frac{5359 \text{ AE}}{5832 \text{ AE}}$$

bei einem Mittelwert von 0,445
die maximale Abweichung 27 Proz.

$$Na: \frac{2^2P - 4^2D}{2^2P - 5^2D} = \frac{5688 \text{ AE}}{4983 \text{ AE}}$$

bei einem Mittelwert von 1,16
die maximale Abweichung 23 Proz.

$$Na: \frac{2^2P - 4^2D}{2^2P - 6^2D} = \frac{5688 \text{ AE}}{4669 \text{ AE}}$$

bei einem Mittelwert von 1,94
die maximale Abweichung 39 Proz.

$$Na: \frac{2^2P - 5^2D}{2^2P - 6^2D} = \frac{4983 \text{ AE}}{4669 \text{ AE}}$$

bei einem Mittelwert von 1,73
die maximale Abweichung 23 Proz.

Dies deckt sich mit der vielfach beobachteten Tatsache, daß der Intensitätsabfall in einer Serie in hohem Grade von den Anregungsbedingungen abhängig ist. Die Konstanz dieser Anregungsbedingungen ist im Lichtbogen auch bei peinlicher Einhaltung der Versuchsbedingungen nur in gewissen Grenzen zu erreichen. Die Inkonstanz der Anregungsbedingungen macht sich noch in viel stärkerem Maße bei den Intensitätsverhältnissen von Linien verschiedener Elemente bemerkbar. Die maximale Abweichung beträgt 50 Proz. des Mittelwertes. Trotz dieser großen Schwankungen ist eine deutliche Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Konzentration festzustellen.

Eine wesentliche Verbesserung wurde dadurch erreicht, daß man nach dem Vorgang von Gerlach¹⁾ die oben erwähnten empfindlichen Linien desselben Elementes als Kontrolle für die Anregung benutzt und nur solche Aufnahmen berücksichtigt wurden, bei denen die Intensitätsverhältnisse dieser empfindlichen Linien die gleichen sind. Die so ermittelten Intensitätsverhältnisse ergeben in Abhängigkeit von der Konzentration Kurven, die einen annähernd linearen Zusammenhang erkennen lassen. Aus den Abweichungen dieser Meßpunkte bei Mischungsverhältnissen bis zu 1 : 3 ist auf eine maximale Fehlergrenze von 20—25 Proz. zu schließen.

Funke. Für das Funkenspektrum von Na und K ist das starke Zurücktreten der Nebenserien charakteristisch. Das Intensitätsverhältnis

1) W. Gerlach u. E. Schweitzer: Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig. Leopold Voss 1930.

1) G. Hansen, Zeitschr. f. Phys. 29, 356, 1924.

zwischen Haupt- und Nebenserie im Bogen und Funken ergab sich wie 1 : 100. Dabei muß die Frage offen bleiben, ob diese Erfahrungstatsache wirklich durch die verschiedenen Anregungsbedingungen hervorgerufen ist, oder ob nicht im Bogen wegen des dichteren Dampfes eine so viel größere Schwächung der Resonanzlinien durch Selbstabsorption eintritt.

Wegen der geringen Intensität der Nebenserienlinien können, wenn man nicht endlose Belichtungszeiten in Kauf nehmen will, nur die Intensitäten der Resonanzlinien verglichen werden. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung entspricht dabei etwa der des durch empfindliche Linien kontrollierten Bogens.

M. Herzberger (Jena), Über nahfeldscharfe Abbildung.

Die Erfüllung der Abbeschen Sinusbedingung gewährleistet eine Abbildung eines kleinen achsensenkrechten Flächenelements nur bis auf Größen der zweiten Ordnung; es wird nichts darüber ausgesagt, ob es auch nur ein Element fester Krümmung gibt, das bis auf Größen dritter Ordnung exakt abgebildet wird. Ein Beispiel dafür, daß ein solches Element nicht zu existieren braucht, bildet der Mittelpunkt einer Kugelfläche. Hier ist die Sinusbedingung sicher erfüllt, trotzdem gibt es wegen der Mittelpunktssymmetrie sicher kein Flächenelement durch den Kugelmittelpunkt, das mit einer solchen Genauigkeit abgebildet wird.

Auf der Suche nach derartigen Bedingungen hilft folgende Überlegung: Bei Brechungen an einer einzelnen Fläche wird letztere scharf durch Bündel endlicher Öffnung auf sich selbst abgebildet, und zwar mit der Vergrößerung $\beta' = 1$. Die Sinusbedingung

$$n' \beta' \sin u' = n \sin u \quad (1)$$

ist natürlich für alle Strahlen durch den Flächenscheitel erfüllt; sie geht hierbei einfach in das Brechungsgesetz über:

$$n' \sin u' = n \sin u, \quad (1a)$$

$u, (u')$ sind die Winkel des Objekt (Bild)strahls mit der Systemachse; $n, (n')$ die Brechungsexponenten.

Für Brechung an einer Einzelfläche geben aber die Youngschen Formeln das Gesetz der nächst höheren Ordnung. Seien $l, (s)$ bzw. $l' (s')$ die Entfernungen zweier tangential (sagittal) zugeordneter Punkte vom Flächenscheitel, u, u' die Winkel mit der Systemachse, R der Krüm-

mungsradius im Scheitel, so gilt

$$\frac{n' \cos^2 u'}{l'} - \frac{n \cos^2 u}{l} = \frac{n' \cos u' - n \cos u}{R} \quad (2)$$

$$\frac{n'}{s'} - \frac{n}{s} = \frac{n' \cos u' - n \cos u}{R}.$$

Die Verallgemeinerung dieser Formeln auf den Fall, daß zwei Flächenelemente der Krümmung $\frac{1}{R}$ bzw. $\frac{1}{R'}$ bis auf Größen höherer als der zweiten Ordnung, also, wie wir sagen wollen, nahfeldscharf, aufeinander abgebildet werden, gelang meinem Kollegen H. Boegehold und mir. Wir fanden als notwendige und hinreichende Bedingungen, daß, von l und s unabhängig, für zugeordnete Punkte gelten muß:

$$\frac{n' \cos^2 u'}{l'} \beta'^2 - \frac{n \cos^2 u}{l} = \frac{n' \cos u'}{R'} \beta'^2 - \frac{n \cos u}{R} + C \quad (2a)$$

$$\frac{n'}{s'} \beta'^2 - \frac{n}{s} = \frac{n' \cos u'}{R'} \beta'^2 - \frac{n \cos u}{R} + C.$$

Der Wert der für alle Strahlen durch Objekt und Bildmitte konstanten Größe C ergab sich zu

$$C = -\frac{n'}{R'} \beta'^2 + \frac{n}{R} + \frac{n'}{f'} \beta'. \quad (3)$$

Für die Ableitung vergleiche die ausführliche Darstellung, die in der Zeitschr. f. ang. Math. demnächst erscheint.

Durch Subtraktion der beiden Gleichungen leitet man ab

$$n' \beta'^2 \left(\frac{\cos^2 u'}{l'} - \frac{1}{s'} \right) = n \left(\frac{\cos^2 u}{l} - \frac{1}{s} \right). \quad (4)$$

Gleichung (4) wurde zuerst von Lihotzky aufgestellt. Sie ist notwendig, aber nicht hinreichend für nahfeldscharfe Abbildung. Ist sie allein erfüllt, so kann man jedoch nachweisen, daß die dem Nachbarkpunkt entsprechende Kautistik rotationssymmetrisch ist.

Alle obigen Behauptungen setzen selbstverständlich voraus, daß der Achsenpunkt sphärisch und auf Sinusbedingung korrigiert ist.

Es interessiert noch die Frage, wieviel Punkte höchstens nahfeldscharf korrigiert sein können.

Hierauf gibt eine Verallgemeinerung der Seidelschen Theorie Auskunft, die Verfasser erst in seinem demnächst in der Sammlung Courant erscheinenden Buch bringen will.

Die Abhängigkeit der Seidelschen Fehler von der Blendenlage ist längst bekannt. Seltenerweise ist aber die Abhängigkeit von der Objektlage noch nie untersucht.

Die Untersuchung gibt folgende Resultate: Für nicht brennpunktlose Systeme ist die sphärische Abweichung bei fester Blende eine ganze

rationelle Funktion vierter Ordnung der Dingvergrößerung allein, die Sinusbedingung eine Funktion dritter Ordnung, der Astigmatismus eine Funktion zweiter Ordnung.

Daraus ergibt sich: ein (nicht brennpunktloses) System hat höchstens drei im Seidelschen Gebiet aplanatische Punkte.

Es gibt aber Systeme mit drei (nicht nur im Seidelschen Gebiet) aplanatischen Punkten, nämlich die einzelne Kugelfläche, für die der Scheitel, der Mittelpunkt und der aplanatische Punkt unsere Bedingung erfüllen.

Ebenso folgt aus der obigen Theorie: Es gibt höchstens Systeme mit zwei nahfeldscharfen Punkten.

Auch hier gibt die einzelne Kugelfläche ein Beispiel. Scheitel und aplanatischer Punkt werden im Gegensatz zum Kugelmittelpunkt auch nahfeldscharf abgebildet. Die obige Theorie lehrt übrigens, daß in einem solchen Fall zwischen den Vergrößerungen der beiden nahfeldscharf abgebildeten Punkte die merkwürdige Beziehung

$$\beta'_1 \beta'_2 = \left(\frac{n'}{n} \right)^2 \quad (5)$$

bestehen muß.

Die Behandlung der brennpunktlosen Systeme lehrt auch nichts Neues; nur kann hier der beim ebenen Spiegel realisierte Fall einer kollinearen Abbildung des ganzen Raumes mit der Vergrößerung $\pm \frac{n'}{n}$ eintreten.

Als Nebenergebnis läßt sich aus unserer Untersuchung im Gegensatz zu oft geäußerten Meinungen die bevorzugte Bedeutung der Kugelfläche für die optische Abbildung erschließen.

Fritz Weigert (Leipzig), Eine neue Gruppe von Lichtwirkungen.

Als „Normale photochemische Vorgänge“ sollen diejenigen zusammengefaßt werden, deren Verlauf im wesentlichen durch das Einsteinsche photochemische Äquivalenzgesetz geregelt wird. Ihre charakteristischen Kennzeichen sind: Proportionalität des Verlaufs mit Intensität und absorbierter Energie, kein Einfluß von Temperatur und Wellenlänge bei gleicher absorbierter Energie (abgesehen von der Größe der Quanten), kein Schwellenwert, additive Wirkung verschiedener Wellenlängen in gemischtem Licht. Die „Anomalen Prozesse“ sind durch ausgesprochene Abweichungen von diesen Kennzeichen der normalen Vorgänge charakterisiert. Ihr wichtigster Vertreter ist der photographische Prozeß, aber auch das Ausbleichen der Farb-

stoffe, biologische Lichtwirkungen und die phototropen Erscheinungen gehören dazu. Die anomalen Vorgänge zeigen in den meisten untersuchten Fällen den vom Vortr. aufgefundenen „Photodichroismus“ bei Erregung mit linear polarisiertem Licht und qualitativ verschiedene Effekte der Farben, die als „Farbentüchtigkeit“ zusammengefaßt werden. Das vorliegende große quantitative Material macht es sehr wahrscheinlich, daß die Art der Elementarteilchen der Systeme bei beiden Gruppen von Lichtwirkungen verschieden ist. Bei den normalen Vorgängen werden die einzelnen absorptionsfähigen Moleküle beansprucht, es liegen „Photomolekularprozesse“ vor. Die anomalen Erscheinungen sind dagegen „Photomizellarprozesse“. Hier ist das Elementarteilchen eine aus sehr vielen Molekülen zusammengesetzte Mizelle. Die Tatsache, daß in einer einzigen Mizelle alle Spektralgebiete und alle Schwingungsrichtungen absorbiert werden können, erklärt die charakteristischen Erscheinungen der Photomizellarprozesse¹⁾.

1) Experimenteller Nachweis in der Serie: Photodichroismus in Photoanisotropie, I—VII. Mitt., *Zeitschr. f. Phys. Chem. (B)*, Bd. 3—9, 1929—1930. Dort auch Hinweis auf frühere Versuche. Anwendung der Mizellavorstellung auf die Theorie des latenten photographischen Bildes: *Zeitschr. f. wiss. Photogr.* 20, (Schaum-Band), 1930.

R. Hermann (Leipzig), Widerstand von Platte und Rohr bei hohen Reynoldsschen Zahlen.

(Eine ausführliche Darstellung findet man unter: L. Schiller und R. Hermann, *Ingenieur-Archiv* 1, voraussichtlich Heft 4, 1930, Verlag J. Springer, Berlin.)

Prandtl und v. Kármán¹⁾ haben vor mehreren Jahren einen Weg gezeigt, wie man vom Widerstand eines durchströmten Rohres zu dem einer parallel zu ihrer Ebene angeströmten Platte gelangen kann. Der Grundgedanke ist der, daß man nach Gedankengängen der Prandtlschen Grenzschichttheorie Geschwindigkeitsverteilung und Reibungswiderstand an jeder Stelle der Platte gleichsetzt den entsprechenden Werten in einem Rohr von gleicher „Reynoldsscher Zahl“ (Strömungsgeschwindigkeit mal Grenzschichtdicke durch kinematische Zähigkeit). Prandtl und v. Kármán führten die Berechnung durch für den Fall, daß das Rohrwiderstandsgesetz ein reines Potenzgesetz und die (dimensionslose)

1) Prandtl, Ergebnisse der Aerodynamischen Versuchsanstalt zu Göttingen, 3. Lieferung, S. 1. v. Kármán, *Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech.* 1, 233, 1921.

Geschwindigkeitsverteilung unabhängig von der Reynoldsschen Zahl ist, Voraussetzungen, die jedoch nur für mäßige Reynoldssche Zahlen erfüllt sind.

Auf Anregung von Herrn Prof. L. Schiller, Leipzig, und mit seiner freundlichen Unterstützung wurde die Übertragung des genannten Gedankenganges auf den Fall hoher R -Werte vorgenommen, bei denen das Rohrwiderstandsgesetz nicht mehr der einfachen Potenzform gehorcht und auch die dimensionslose Geschwindigkeitsverteilung mit der Reynoldsschen Zahl variabel ist. Auf Grund dieser empirischen Daten der Rohrströmung wurde das Widerstandsgesetz der Platte (für Gesamt- und Lokalwiderstand) berechnet.

Während für den Beiwert des Gesamtwiderstandes geeignete Versuche zum Vergleich fehlen, liegen für den Beiwert des Lokalwiderstandes neueste Messungen der Hamburgischen

Schiffbau-Versuchsanstalt¹⁾ bei sehr hohen Reynoldsschen Zahlen vor. Die Abweichungen unserer Rechnung gegenüber diesen Versuchen liegen zwischen -2 Proz. und $+4$ Proz. Im Hinblick darauf, daß die einzelnen Versuchsreihen bis zu 3 Proz. differieren, muß die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung — beinahe innerhalb der Meßgenauigkeit liegend — als sehr gut bezeichnet werden. Diese Übereinstimmung bildet zugleich eine neue Bestätigung der Prandtlschen Grenzschichttheorie.

In der Diskussion weist L. Schiller, Leipzig, darauf hin, daß durch die angegebene Beziehung die Möglichkeit gegeben ist, aus einfachen Rohrversuchen den Reibungswiderstand von Ozeandampfern zu berechnen.

1) G. Kempf, Neue Ergebnisse der Widerstandsforschung. Werft, Reederei und Hafen. 1929, H. 11/12.

BESPRECHUNGEN.

K. Rosenberg, Lehrbuch der Physik. Ausgabe I für die unteren Klassen der Mittelschulen. Gr.-8°. IV und 218 S. Mit 457 Abb. 13. Aufl. Wien 1930. Hölder-Pichler-Tempsky. Geb. RM 4.25.

Diese Neubearbeitung eines wohlbekannten und geschätzten Lehrbuchs verrät in der ganz auf die Erfahrungen im täglichen Leben eingestellten Darstellung einen recht modernen Standpunkt. Um das deutlich zu machen, sei nur erwähnt, daß in der Wärmelehre die Thermosflasche als Ausgangspunkt für die Wärmeleitung, in der Elektrizitätslehre in entsprechender Weise die Taschenlampe, in der Bewegungslehre der Radfahrer als Material für die Begriffsbildung dienen. Die Darstellung ist sehr korrekt, die Ausstattung übersichtlich und praktisch.

E. Nies.

F. Körner, Lehrbuch der Physik. Für den Gebrauch an höheren techn. Lehranstalten. II. Teil: Licht, Wärme, Magnetismus, Elektrizität. Gr.-8°. IV u. 246 S. Mit 303 Abb. 5. Aufl., umgearb. von K. Treven. Leipzig und Wien 1930. F. Deuticke. Geb. RM 7.60 bzw. S. 11.40.

Das Buch gibt im Wesentlichen eine Sammlung von Tatsachen und bemüht sich bei aller Knappheit der Darstellung möglichst viele Einzelheiten zu bringen. Allerdings verlangt der Zweck des Buches auch wohl eher die Bekanntheit mit den praktischen Anwendungen der Physik als das tiefere Verständnis der Vorgänge. Im übrigen ist das Gebotene recht zeitgemäß.

Die Einordnung der Wärmelehre zwischen Optik

und Elektrik kann nur durch äußere Gründe gerechtfertigt werden. Zu erwähnen ist die betont fremdwortfreie Sprache.

E. Nies.

L. Watrinet u. J. Eich, Physik der Arbeitsschule. Gr.-8°. 207 S. Mit 126 Abb. und einem Anhang. 2. Aufl. Köln. I. P. Bachem. Geb. RM 9.60.

Das vorliegende Werk, eine Neubearbeitung der „Physik der Volksschule“ von P. Jansch, ist als didaktisches Anleitungsbuch für die Hand des Volksschullehrers gedacht und sucht den heute tonangebenden Gedanken der Arbeitsschule im Sinn des ersten Verfassers auszubauen. Die recht anregende Darstellung ist in der Hauptsache in Form eines Wechselgesprächs zwischen Lehrer und Schülern gehalten, indes die Stoffanordnung der üblichen Einteilung folgt. (Aber die Elektrizität sollte nicht mehr in „Reibungs-“ und „Berührungs“-Elektrizität eingeteilt werden!) Der Anhang enthält Werkzeugzeichnungen einfacher Unterrichtsapparate. E. Nies.

G. Mahler, Physikalische Aufgabensammlung. 8°. 136 S. 4. verb. Aufl., neu bearb. von K. Mahler. Berlin u. Leipzig 1930. de Gruyter. (Sammlung Göschen Nr. 243.) Geb. RM 1.80.

Diese Auflage unterscheidet sich von der vorhergehenden vor allem dadurch, daß von den rund 700 Aufgaben über 100 durch zweckmäßigere, modernere und sinnvollere ersetzt wurden. Die Lösungen sind beigegeben. Das Büchlein ist wohl in erster Linie für die Hand des Lehrers an höheren Schulen gedacht.

E. Nies.

H. G. Möller, Behandlung von Schwingungsaufgaben mit komplexen Amplituden und mit Vektoren. Gr.-8°. X u. 128 S. Mit 91 Abb. u. 1 Tafel. Leipzig 1928. S. Hirzel. Brosch. RM 6.—, geb. RM 8.—.

Dieses Buch ist aus Vorlesungen des Verfassers entstanden, die den Zweck hatten, dem Studierenden das Rechnen mit $e^{j\omega t}$ näher zu bringen. Das Bedürfnis einer solchen Einführung besteht zweifellos. Der Schwerpunkt der Schrift liegt in systematischer Anleitung zu Ansatz und Rechnung. Der Stoff ist nach theoretischen Grundlagen und Beispielen gegliedert, wobei aber der erste Teil mehr ein systematischer Überblick als eine tiefere mathematische Vorbereitung sein will. Vielleicht wäre ein Eingehen auf die mathematische Seite, oder wenigstens ein Literaturhinweis in dieser Richtung (z. B. Spielrein, Lehrbuch der Vektorrechnung, Abschnitt über komplexe Darstellung komplanarer Vektoren; Jaeger, Elektr. Meßtechnik, 2. Aufl. 1922, S. 19 ff.) zweckmäßig gewesen.

Die Sammlung durchgerechneter Beispiele ist sehr reichhaltig. U. a. werden behandelt: Wheatstonesche Brücke, Resonanzkreise, Transformatoren, Theorie des Röhrensenders, Telefon, Kabeltheorie, Siebketten. Bemerkenswert ist auch die komplexe Behandlung der Hysteresisschleife. Bei einer späteren Neuauflage wäre vielleicht eine Ausdehnung des Stoffes auf optisches und akustisches Gebiet empfehlenswert, wodurch das Buch für den Physiker noch interessanter würde. Auch eine Beseitigung der recht zahlreichen Druckfehler wäre angenehm.

H. Hörig.

H. G. Möller, Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen. Dritte, vollst. umgearb. Auflage. Gr.-8°. XVI und 262 S. Mit 232 Textabb. und Geleitwort von Max Wien. Braunschweig 1929. Fr. Vieweg & Sohn. Geh. RM 15.—, geb. RM 17.50.

Von dem grundlegenden Werte der Möllerschen „Elektronenröhren“ ist wohl jeder überzeugt gewesen, der sich mit dem Gegenstande beschäftigte. Ebenso richtig ist aber des Verfassers Feststellung: „die ersten beiden Auflagen galten für schwierig“. Es ist daher erfreulich, daß die vorliegende Neubearbeitung den größten Wert auf leicht faßliche Darstellung des schwierigen Stoffes legt, so daß sie in dieser Form dem Studierenden wie dem Manne der Praxis ein sehr willkommenes Lehrbuch sein wird. Nach dem Lesen dieser dritten Auflage wird man auch gern die beiden älteren wieder zur Hand nehmen. Der Verfasser hat Wert darauf gelegt, die Methode der komplexen Amplituden von Anfang an verständlich zu machen und ihre Vorteile klarzustellen. Auch ist systematischer als früher darauf Bedacht genommen, die mathematischen Ansätze durch vorangehende Besprechung des physikalischen Kerns vorzubereiten. Möllers frühere Darstellung der Schwingkennlinienmethoden erscheint hier in neuer Bearbeitung: die Gitterströme werden anfänglich nicht mit in Betracht gezogen, sondern sie werden in einem folgenden besonderen Kapitel behandelt. Der Leser kann dann mit Vorteil nach Lektüre dieser Abschnitte zur zweiten

Auflage zurückkehren. Die Physik der Verstärker-
röhren, also die Elektronenbewegung im Vakuum, die Emissionsvorgänge und die Vakuumprobleme sind in einem umfangreichen Kapitel an den Schluß gestellt. Dieser Abschnitt wird besonders dem Konstrukteur nützlich sein. Dabei ist bemerkenswert, daß hier die nötigen Rechnungen im allgemeinen so gegeben sind, daß das Verständnis auch ohne Lektüre der Originalarbeiten möglich ist. Trotzdem möchte es dem Referenten scheinen, daß für manchen Leser ein ausführliches Literaturverzeichnis, etwa am Ende des Buches, doch recht angenehm gewesen wäre. Zusammenfassend ist zu sagen: diese dritte Auflage stellt ein fast neues Buch dar und wird jedem, der mit Elektronenröhren zu tun hat, äußerst wertvoll sein.

H. Hörig.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Jena Dr. Ing. Harald Müller für angewandte Physik, an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Hans Wolfgang Kohlschütter für Chemie, an der Universität Berlin Dr. Friedrich Mögling für Physik, Dr. Hans Beutler und Dr. Walter Meißner für Chemie, an der Universität Würzburg Dr. G. Wagner für Chemie, an der Technischen Hochschule Stuttgart der Direktor des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Stuttgart Dr. O. Mezger für Nahrungsmittelchemie und gerichtliche Chemie (mit Lehrauftrag), an der Universität Bern Dr. W. Feitknecht für Physikalische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent für Geschichte der Mathematik an der Universität München Oberstudiendirektor Dr. Heinrich Wieleitner zum Honorarprofessor an der gleichen Universität, der a. o. Professor der Astronomie an der Universität Bonn und Observator der Sternwarte daselbst Dr. Josef Hopmann zum ord. Professor der Astronomie an der Universität Leipzig (an Stelle des in den Ruhestand getretenen Professor Dr. Julius Bauschinger), der Privatdozent für Chemie an der Universität Leipzig Dr. Conrad Weygand zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent an der Universität Göttingen Dr. Fritz Kögl zum ord. Professor für organische Chemie an der Reichs-Universität Utrecht, der Leiter des Physikalischen Instituts der Princeton University Professor Dr. Karl Theodor Compton zum Präsidenten des Massachusetts Institute of Technology in Cambridge U. S. A. als Nachfolger von Dr. Samuel W. Stratton, der Vorsitzender des Exekutivkomitees des Instituts wurde.

Gesuche.

Prom. Physiker

1 Jahr Universitätsassistent, 1½ Jahre Industriepraxis, mit Arbeiten a. d. Gebiete der Kapillarphysik sowie Hochvakuum- und Hochspannungstechnik sucht aus wissenschaftl. Neigung

Assistentenstelle.

Angebote unter S. H. 28 an den Verlag dieser Zeitschrift.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis £ 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 15.20, im Ausland £ 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. P. Debye, Leipzig C 1, Linnéstr. 5, Physikalisches Institut, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 18

Ausgegeben am 15. September 1930

Nr. 814. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Vorträge von der 11. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 15. und 16. Juni 1930 in Halle a. d. S.:

- A. Smekal, Feldstärkenabhängigkeit von Gegenspannungen und wahrem Leitvermögen in Ionenkristallen. S. 809—811.
- S. Mizushima und H. Sack, Hochfrequenzleitfähigkeit starker Elektrolyte in wässrigen Zuckerlösungen. S. 811—815.
- H. Müller und H. Sack, Elektrische Momente einiger Moleküle. S. 815—822.
- B. Brendel, Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit. S. 822.
- G. Hoffmann und W. S. Pforte, Über eine vereinfachte Form des Duantenelektrometers (mit Demonstration). S. 822.
- ✓ H. Senftleben und O. Riechemeier, Zur Frage der Dreierstöße bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. S. 822.
- H. Senftleben, Einfluß eines Magnetfeldes auf das Wärmeleitvermögen von paramagnetischen Gasen. S. 822.

W. Kohl, Über die Beeinflussung der Kathodenstrahlreflexion an Al und Pt durch Bestrahlung mit ultravioletem Licht und die dabei auftretenden positiven und negativen Zusatzströme. S. 822—823.

G. Schmerwitz, Über Prinzip und Messungen bei einer weitgehenden Empfindlichkeitssteigerung der Hebelwaage. S. 823.

R. Suhrmann und F. Breyer, Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung einer monoatomaren Natriumschicht auf die Glühelatronenemission eines Wolframdrahtes. S. 823—824.

E. F. Richter, Lebensdauermessungen am sichtbaren Quecksilbertriplekt $2^3S_1 - 2^3P_{012}$. S. 824.

Originalmitteilungen:

G. v. Békésy, Zur Theorie des Hörens. Über das Richtungshören bei einer Zeitdifferenz oder Lautstärkenungleichheit der beiderseitigen Schalleinwirkungen. S. 824—835.

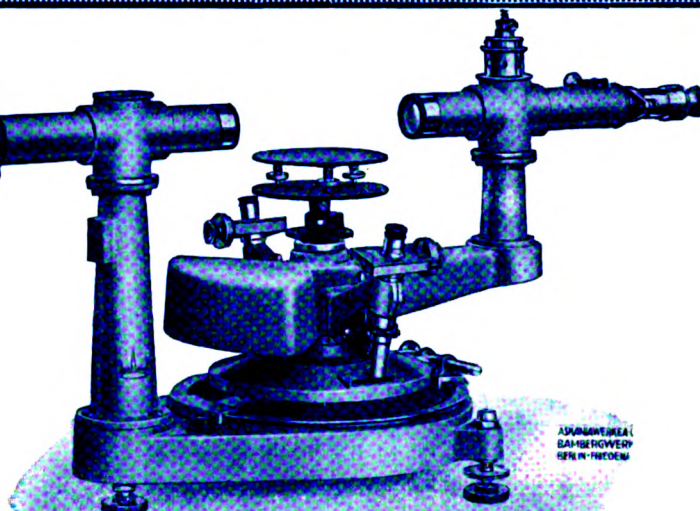
E. Frankenberger, Über die Koagulation von Wolken und Nebel. S. 835—840.

Tagesereignisse. S. 840.

Angebote. S. 840.

Gesuche. S. 840.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG



ASKANIA-WERKE
BAMBERGWERK
BERLIN-FRIEDENAU

Präzisions- und Autokollimations-Spektrometer

Auf 3 Fußschrauben horizontierbarer Unterbau mit Stehachse, Beobachtungsfernrohr drehbar angeordnet. Ablesung durch 2 Schraubenmikroskope. Tischachse mit verstellbarem Tisch zur Aufnahme des richtungsändernden Mittels (Prisma, Gitter u. dergl.) Außen-seitig Säule mit richtungsgebendem Mittel (Spaltkollimator). Symmetrischer Spalt mit $\frac{1}{100}$ mm Einstellgenauigkeit. Vergleichsprisma gestattet abwechselnd oder gleichzeitig zwei oder mehrere Lichtquellen zu benutzen. — Lieferbar in je 2 Größen:

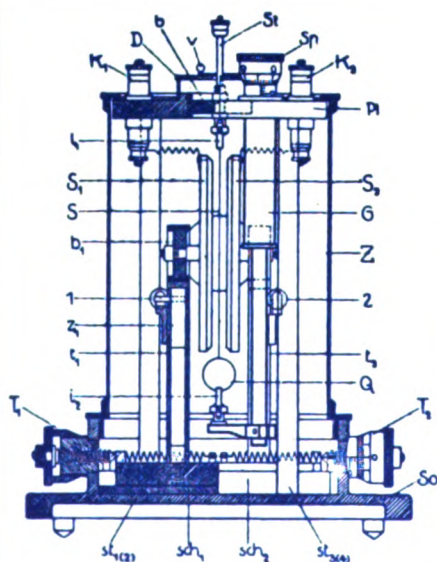
Kreis:	175	270 mm
Durchmesser	$\frac{1}{16}$ "	$\frac{1}{16}$ "
Teilung	5"	1"
Ablesung		

Kollimator- und Beobachtungsfernrohr:		
Öffnung	30	55 mm
Brennweite	300	550 mm

ASKANIA-WERKE^{AG}
BAMBERGWERK
BERLIN FRIEDENAU
KAISERALLEE 87 / 88

Beschreibung 7730 und Angebot kostenlos

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn MÜNCHEN



Seiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170.

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 18

15. September 1930

Redaktionsschluß für Nr. 20 am 1. Oktober 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Vorträge von der 11. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 15. und 16. Juni 1930 in Halle a./S.

A. Smekal, Feldstärkenabhängigkeit von Gegenspannungen und wahrem Leitvermögen in Ionenkristallen. S. 809.

S. Mizushima und H. Sack, Hochfrequenzleitfähigkeit starker Elektrolyte in wässrigen Zuckerlösungen. S. 811.

H. Müller und H. Sack, Elektrische Momente einiger Moleküle. S. 815.

B. Brendel, Dispersion der elektrolitischen Leitfähigkeit. S. 822.

G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Über eine vereinfachte Form des Duantenelektrometers (mit Demonstration). S. 822.

H. Senftleben u. O. Riechmeier, Zur Frage der Dreierstöße bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. S. 822.

H. Senftleben, Einfluß eines Magnetfeldes auf das Wärmeleitvermögen von paramagnetischen Gasen. S. 822.

W. Kohl, Über die Beeinflussung der Kathodenstrahlreflexion an Al und Pt durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und die dabei auftretenden positiven und negativen Zusatzströme. S. 822.

G. Schmerwitz, Über Prinzip und Messungen bei einer weitgehenden Empfindlichkeitssteigerung der Hebelwaage. S. 823.

R. Suhrmann und F. Breyer, Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung einer

monoatomaren Natriumschicht auf die Glühelktronenemission eines Wolframdrahtes. S. 823.

E. F. Richter, Lebensdauermessungen am sichtbaren Quecksilbertriplett $2^3S_1 - 2^3P_{012}$. S. 824.

Originalmitteilungen:

G. v. Békésy, Zur Theorie des Hörens. Über das Richtungshören bei einer Zeitdifferenz oder Lautstärkenungleichheit der beiderseitigen Schalleinwirkungen. (Mitteilung aus dem k. ung. Telegraphentechnischen Versuchsamte, Budapest.) S. 824.

E. Frankenberger, Über die Koagulation von Wolken und Nebel. S. 835.

Tagesereignisse. S. 840.

Angebote. S. 840.

Gesuche. S. 840.

VORTRÄGE VON DER 11. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN-SACHSEN-SCHLESISIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 15. UND 16. JUNI 1930 IN HALLE A./S.

Adolf Smekal (Halle a. S.), Feldstärkenabhängigkeit von Gegenspannungen und wahrem Leitvermögen in Ionenkristallen. (Nach Versuchen von O. Beran und F. Quittner¹⁾).

Das Anlegen einer Gleichspannung V an einen festen Ionenleiter bewirkt im Gebiete niedriger Temperaturen, bzw. geringer Leitvermögen ($< 10^{-7}$ bis $10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$) einen Strom, dessen Stärke bekanntlich mit der Zeit absinkt und sich bei genügend reinen Stoffen einem konstanten Dauerwert I_d annähert. Diese Stromabnahme wird durch die Ausbildung einer inneren Gegenspannung mit dem Sättigungswerte P_d bedingt. Nach Abschalten von V erzeugt die Gegenspannung einen Rückstrom, der

den Charakter eines gewöhnlichen Leitungsstromes besitzt und mit der Gegenspannung zugleich abklingt. Durch die Größen V , I_d und P_d sind bestimmt: a) das „Dauerleitvermögen“ $k_d = I_d/V$; b) das „wahre Leitvermögen im Dauerzustande“ $k_w = I_d/(V - P_d)$. Inwieweit k_w den Kristall auch vor Eintritt des Dauerzustandes kennzeichnet, insbesondere während des Einschaltvorganges, kann für das Folgende unerörtert bleiben.

Die Erfahrung zeigt, daß das Ohmsche Gesetz für den Dauerzustand nicht gilt; das Dauerleitvermögen k_d steigt mit zunehmender Feldstärke $\mathcal{E}$ an und gehorcht bei hohen Feldstärken (≥ 50000 bis 100000 V/cm) der Pooleschen Formel $k_d = a \cdot e^{b\mathcal{E}}$, so daß keinerlei Anzeichen für das Bestehen eines Sättigungswertes von k_d vorhanden sind. Wenn das wahre Leitvermögen k_w von der Feldstärke unabhängig wäre (Joffé), dann müßte anderseits ein derartiger Sättigungs-

¹⁾ Die ausführliche Mitteilung dieser Versuche erfolgt in der Zeitschr. f. Phys.; sie wurden im I. Physikalischen Institute der Universität Wien durchgeführt.

wert von k_d vorhanden und mit k_w identisch sein (Schiller). Sinjelnikoff und Walther glaubten durch Messung der Gegenspannung bei Glas und Glimmer gezeigt zu haben, daß k_w von der Feldstärke unabhängig ist; ihre Angaben wurden jedoch von Schiller, Ussataja und Hochberg, sowie Güllner widerlegt.

Die Unabhängigkeit des wahren Leitvermögens k_w von der Feldstärke folgt für den Einkristall aus der Annahme, daß die Leitungsionen vom ideal regelmäßigen Kristallgitterbau herrühren; ein Anstieg des wahren Leitvermögens mit der Feldstärke wäre auf Grund eines reinen Gittermechanismus der Ionenleitung unverständlich¹⁾. Andererseits ist der Anstieg des Dauerleitvermögens mit der Feldstärke gerade in solchen Temperaturgebieten beobachtet, in denen k_d durch Verunreinigung, Temperung, Kornverfeinerung und plastische Verformung des Kristallmaterials sehr erheblich beeinflusst wird. Das Bestehen einer Feldstärkenabhängigkeit des wahren Leitvermögens k_w konnte daher — wenn überhaupt — gerade in diesem Gebiete erwartet werden und Schlüsse auf den Mechanismus der Ionenleitfähigkeit daselbst ermöglichen.

Die Versuche wurden hauptsächlich an natürlichen und synthetischen Steinsalzkristallen angestellt, deren Reinheitsgrad für das Eintreten gut reproduzierbarer Dauerzustände im elektrischen Felde ausreichend ist. Dies und die Gültigkeit der Pooleschen Feldstärkenzunahme von k_d wurde von Quittner bereits früher festgestellt²⁾. Zur Bestimmung des wahren Leitvermögens k_w bei hohen Feldstärken ist eine exakte Messung der Gegenspannungen P_d erforderlich. Ihre Ermittlung aus der Messung von Rückströmen ist unzulässig, weil damit notwendigerweise ein Abbau von P_d verbunden wäre. Das Verfahren von Joffé, die Gegenspannung durch Vorladung eines Elektrometers auf die Höhe von P_d zu kompensieren, ist bei hohen Spannungen nicht anwendbar. Die von Herrn Dr. Quittner ausgearbeitete neue Methode besteht darin, die am Kristall anliegende Spannung V auf den niedrigeren Wert V' herabzusetzen und so lange zu verändern, bis die Gegenspannung P_d durch V' gerade kompensiert ist, daran erkennbar, daß ein mit dem Kristall verbundenes ungeladenes Fadenelektrometer keinen Ausschlag gibt. Die Entladung der Verbindung mit dem Elektrometer darf erst erfolgen, wenn die Entladung des Kristallkondensators abgeklungen ist, was unter den Versuchsbedingungen meiner Mitarbeiter Beran und Quittner nach etwa 10^{-5} sec der Fall war. Obgleich durch das

benutzte Verfahren von vornherein ein langsames Abklingen der Gegenspannung gesichert war, bedurfte es doch der Feststellung, wie groß die mögliche Änderung von P_d während des Meßvorganges ist. Hierzu wurde zunächst die ursprüngliche Zeitdauer von $4 \cdot 10^{-5}$ sec zwischen dem Herabsetzen der Spannung V und der Entladung der Verbindung zwischen Elektrometer und Kristall mittels eines Helmholtz-Pendels meßbar vergrößert. Es ergab sich, daß der gemessene Wert von P_d z. B. bei $116,6^\circ$ C bis zu einer Zeitdifferenz von etwa $1,6 \cdot 10^{-3}$ sec konstant bleibt und auch nach $6 \cdot 10^{-3}$ sec erst um ca. 5 Proz. abnimmt. Das Auftreten einer sehr schnellen Änderung von P_d innerhalb kürzerer Zeiten als $4 \cdot 10^{-5}$ sec ist danach sehr unwahrscheinlich. Um auch hierüber ein Urteil zu gewinnen, kann man P_d zunächst bei der Zeitdifferenz $4 \cdot 10^{-5}$ sec bestimmen, hierauf $V' = P_d$ beibehalten und die Zeitdifferenz herabsetzen. Unterhalb 10^{-5} sec erhält man so einen von dieser Zeitspanne abhängigen Teil der Kondensatorladung auf das Elektrometer; die Elektrometerrauschläge sind mit der Entladungskurve des Kondensators identisch, wenn P_d während der Messung unverändert bleibt, andernfalls müßte ein steilerer Abfall vorhanden sein. Die Versuche ergaben, daß letzteres nicht zutraf, so daß die Konstanz der Gegenspannung P_d von $1 \cdot 10^{-6}$ sec an nach dem Herabsetzen von V sichergestellt erscheint und damit wohl auch für noch kürzere Zeiten unbedenklich anzunehmen ist. Das geschilderte Verfahren erlaubt

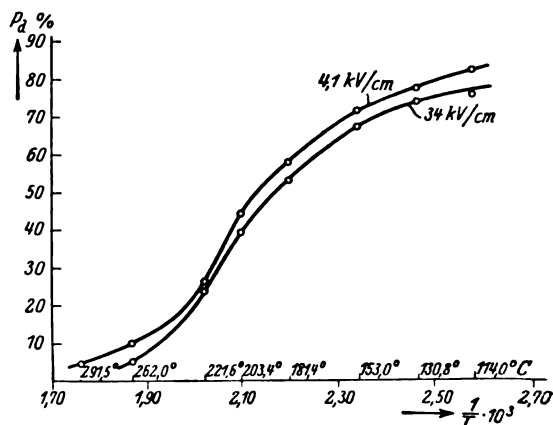


Fig. 1.

die Bestimmung der Gegenspannungen an Steinsalz zwischen 100 und 200° C bei beliebigen Feldstärken mit einer Sicherheit von 2 bis 3 Proz.

Die mit dieser Anordnung von den Herren Beran und Quittner gemessenen Gegenspannungen erstrecken sich bisher bis zu Feldstärken

1) A. Smekal, *Zeitschr. f. Phys.* **45**, 869, 1927, § 3.

2) F. Quittner, *Zeitschr. f. Phys.* **56**, 597, 1929.

von 34000 V/cm, der Poolesche Feldstärkenanstieg des Dauerleitvermögens wurde bis 300000 V/cm überprüft und sichergestellt. Bei KCl herrschen die gleichen Verhältnisse wie bei $NaCl$. Die Gegenspannungen P_d in Prozenten von V eines natürlichen $NaCl$ -Kristalles sind in Fig. 1 in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei von den untersuchten Feldstärken wiedergegeben. Die daraus ermittelten wahren Leitvermögen zeigt Fig. 2 für verschiedene Temperaturen in

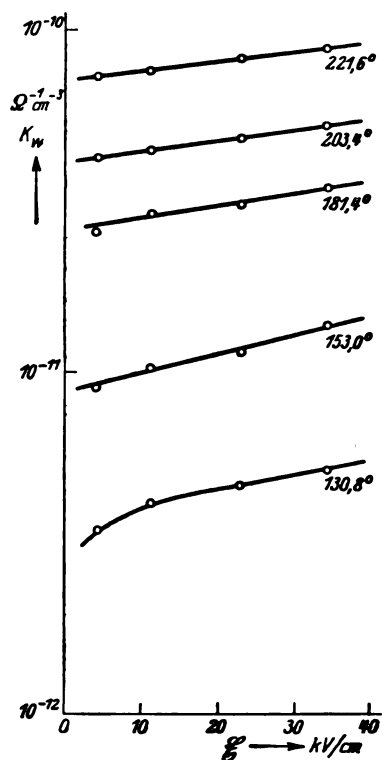


Fig. 2.

Abhängigkeit von der Feldstärke. Bei allen bisher geprüften Kristallen und Temperaturen zeigt sich ein weit außerhalb der Fehlergrenzen befindlicher monotoner Anstieg des wahren Leitvermögens mit der Feldstärke. Nach Fig. 2 dürfte das Poolesche Exponentialgesetz bei höheren Feldstärken auch für das wahre Leitvermögen k_w gültig sein; bei allen Feldstärken ergibt sich ferner für die Temperaturabhängigkeit des wahren Leitvermögens das Van't Hoff'sche Exponentialgesetz $k_w = A_w \cdot e^{-B_w/T}$ wie beim Dauerleitvermögen: $k_d = A_d \cdot e^{-B_d/T}$, wobei $B_w < B_d$. Die Temperatur- und Feldstärkenabhängigkeit des wahren Leitvermögens

1) Bei den vorliegenden Temperaturen kommt für k_d und k_w von der bekannten Leitfähigkeitsformel $k = A_I \cdot e^{-B_I/T} + A_{II} \cdot e^{-B_{II}/T}$ praktisch nur das erste Glied in Betracht.

stimmt daher qualitativ mit jener des Dauerleitvermögens überein, die Unterschiede sind nur quantitativer Art. Auch der Einfluß von Temperung und plastischer Verformung des Kristallmaterials auf das wahre Leitvermögen ist nach besonderen Messungen von Quittner von der gleichen Art wie beim Dauerleitvermögen.

Die Annahme, daß für das wahre Leitvermögen der Kristalle im Dauerzustand allgemein das Ohmsche Gesetz erfüllt sei (Joffé), ist demnach experimentell widerlegt. Der gefundene Anstieg des wahren Leitvermögens mit der Feldstärke bleibt vom Standpunkt des idealen Kristallgitters aus unverständlich. Die Messungen lassen den Schluß zu, daß die Ausbildung von Gegenspannungen oberhalb von etwa 350° C bei Steinsalz nicht mehr stattfinden dürfte; eine meßbare Feldstärkenabhängigkeit des wahren Leitvermögens ist bei Steinsalz gleichfalls auf jenes Temperaturgebiet ($< 450^\circ$ C) beschränkt, in dem seine Leitfähigkeit wegen ihrer Beeinflussbarkeit durch Verunreinigung, Temperung, Kornverfeinerung und plastischer Deformation wesentlich vom Realbau der Kristalle abhängig ist.

Die Durchführung der vorliegenden Untersuchungen ist von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in vielfacher Hinsicht gefördert worden, wofür auch hier der wärmste Dank ausgesprochen wird.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik.

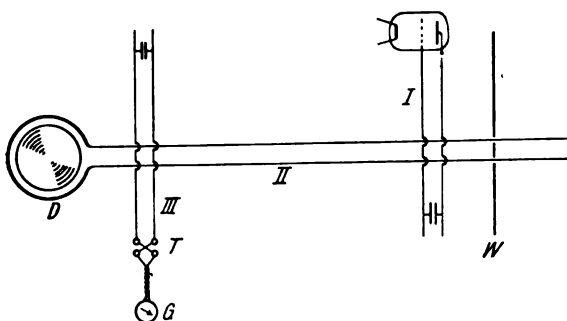
S. Mizushima u. H. Sack (Leipzig), Hochfrequenzleitfähigkeit starker Elektrolyte in wässrigen Zuckerlösungen.

In der vorliegenden Arbeit soll über einige Messungen der Leitfähigkeit von $MgSO_4$ in wässrigen Zuckerlösungen bei einer Frequenz von etwa $4 \cdot 10^8$ Hertz berichtet werden. Angeregt wurde diese Untersuchung durch Messungen an Kolloiden, die der eine von uns¹⁾ ausgeführt hatte. Bei diesen Kolloiden handelt es sich um sehr große geladene Teilchen. Um die sehr komplizierten Verhältnisse etwas zu klären, schien es von Interesse, vorerst einmal gewöhnliche Ionen, aber mit sehr großer Reibung, zu untersuchen. Zwei Wege stehen hier offen: entweder man vergrößert die Zähigkeit des Lösungsmittel oder man wählt möglichst große Ionen. Der erste Weg wurde beschritten, indem die Zähigkeit durch Zuckerzusätze vergrößert wurde, während die zweite Methode erst in Angriff genommen worden ist.

Die Frequenz wurde so hoch gewählt, weil dann größere Effekte zu erwarten sind. Als Me-

1) S. Mizushima and S. Nishifuku, Journ. Chem. Soc. Jap. 50, 608, 1929.

thode schien uns die Zahnsche¹⁾ als die geeignetste, so, wie sie von Rieckhoff²⁾ experimentell weitergeführt worden ist. Die Methode beruht bekanntlich darauf, daß ein Resonanzkreis in der zu untersuchenden Lösung Wirbelströme erzeugt. Die dadurch entstehende Dämpfung, die von der Leitfähigkeit abhängig ist, wird durch die Größe des Resonanzstromes gemessen. Die Figur gibt das Schaltschema, das gegenüber dem von Rieckhoff nur wenig geändert



ist. I ist der Erregerkreis, der aus einer Philips Z-Röhre in Barkhausen-Kurz-Schaltung mit abgestimmtem Lechersystem besteht. Die Wellenlänge betrug 78 cm. Dieser Kreis induziert auf den eigentlichen Resonanzkreis II. Dieser ist ein Parallel-Draht-System, das auf der einen Seite beweglich durch eine im Raume feststehende Wand (*W*) hindurchgeführt ist, während es am anderen Ende durch einen Drahtbügel (*D*) abgeschlossen ist. In dem Drahtbügel steht ein Glasgefäß mit der Lösung, in dem die Wirbelströme induziert werden. Die Abstimmung des Kreises II auf Resonanz geschieht durch Verschieben des ganzen Systems mit Hilfe einer Feinstellschraube, die von hinter der Wand bedient werden kann. Der Strom wird, zum Unterschiede von Rieckhoff, in einem abgestimmten dritten Paralleldrahtsystem III mit Thermokreuz (*T*) und Spiegelgalvanometer (*G*) gemessen. Wenn der Sender lange genug im Betrieb war und keine äußeren Störungen vorlagen, so waren Energie und Frequenz konstant genug, um eine Genauigkeit von 1—2 Proz. zu garantieren. Das Elektrolytgefäß war mittels dreier Spitzen ähnlich wie bei Rieckhoff genau reproduzierbar gelagert. Die Temperatur wurde stets vor und nach jeder Messung bestimmt und entsprach einer Raumtemperatur von etwa 20° C. Daß die Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden sind, stört nicht zu sehr, da bei den großen Effekten der relativ kleine Temperatureffekt keine große Rolle mehr spielen kann. Die

Werte bei den verschiedenen Temperaturen weichen nur innerhalb der Meßfehler voneinander ab.

Auch bei unseren Messungen handelt es sich um Relativmessungen mit *KCl* als Vergleichssubstanz. Das Vorgehen war ganz analog dem bei Brendel und Sack¹⁾ oder Rieckhoff beschrieben: Es wurde eine *MgSO₄* Lösung bestimmter Konzentration im gleichen Gefäß mit *KCl* Lösungen verschiedener Konzentrationen verglichen, und die *KCl*-Konzentration festgestellt, die die gleiche Dämpfung, d. h. den gleichen Galvanometer-Ausschlag, ergab wie die *MgSO₄*-Lösung. Diese beiden Lösungen haben dann die gleiche Hochfrequenzleitfähigkeit. In einer Wheatstoneschen Brücke wurde darauf der Unterschied in der Niederfrequenzleitfähigkeit gemessen.

Die Hauptfehlerquelle liegt in der Inkonstanz des Senders. Die Energie wurde vor und nach jeder Messung kontrolliert, indem das Meßgefäß durch ein mit einer bestimmten, stets gleichbleibenden Flüssigkeit gefülltes Standardgefäß ersetzt wurde, und darauf geachtet wurde, daß immer wieder derselbe Ausschlag zustandekam. Auf die Reproduzierbarkeit der Ablesungen wurde stets geachtet; die in der Tabelle angegebenen Werte sind Mittelwerte von mehreren Messungen, von denen jede wieder aus vielen Ablesungen entsteht. Z. B. ist der Wert 14 (s. Tab.) für 0,02 *MgSO₄* in reinem Wasser ein Mittelwert aus den an verschiedenen Tagen gefundenen Werten: 13, 14, 14.

Wesentlich ist ferner bei dieser Methode (wie auch bei allen anderen) die Frage, wie weit die Resonanzausschläge außer von der Leitfähigkeit auch von der Kapazität des Systemes, d. h. der Dielektrizitätskonstanten (*DK*) abhängig sind. Betrachtet man die Lösung als Zwischenmedium zwischen den Drähten, so hat bereits Zahn zeigen können, daß der Einfluß der *DK* nur ein geringer sein kann, da sich das Gefäß in einem Strombauch befindet. Rieckhoff zeigte dann experimentell, daß in der Tat bei Übergang von Luft zu destilliertem Wasser nur eine kleine Änderung im Resonanzausschlag resultierte. Doch ist diese Möglichkeit des Einflusses der *DK* nicht die einzige²⁾. Wir haben das Gefäß als einen eigenen Stromkreis mit Selbstinduktion, Kapazität und Widerstand aufzufassen, der mit dem Kreise II gekoppelt ist. Dann ist aber der Energieentzug aus dem Kreise II und damit die Dämpfung auch prinzipiell abhängig von der Kapa-

1) B. Brendel und H. Sack, Physik. Zeitschr. 31, 345, 1930.

2) Auf diesen Punkt machte uns freundlichst Herr Geheimrat Wien, Jena, aufmerksam, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

1) H. Zahn, Zeitschr. f. Phys. 51, 350, 1928.

2) H. Rieckhoff, Ann. d. Phys. (5) 2, 577, 1929.

Tabelle.

$$\frac{A_c^\omega - A_c^0}{A_c^0} \cdot 100_{\text{gem.}}; \left(\frac{A_c^\omega - A_c^0}{A_c^0} \cdot 100_{\text{ber.}} \right); \left[\frac{A_\infty^0 - A_c^0}{A_c^0} \cdot 100_{\text{gem. Possner}} \right].$$

$\begin{array}{c} \text{Zucker} \\ \text{Proz.} \\ \text{MgSO}_4 \\ \text{Mol/l} \end{array}$	0	20	30	40
0,005	10 (9); [44]	13 (12); [50]		
0,01	13 (11); [63]	19 (16); [72]	30 (22); [77]	
0,02	14 (14); [87]	19 (23); [98]	28 (37); [105]	
0,04	12 (19); [113]	22 (40); [127]	29 (102); [134]	40 (649); [142]

zität und damit von der DK der Lösung, und zwar kann dieser Einfluß verschieden sein bei verschiedener Leitfähigkeit. Es genügt daher nicht, nur bei einem Widerstande (im Falle von Rieckhoff ein sehr großer) verschiedene Substanzen einzufüllen und ihren Einfluß auf die Resonanzhöhe zu untersuchen. Wir ergänzten diese Kontrollversuche in der Art, daß wir leitende Wasser-Azeton-Gemische untersuchten. Wir stellten durch Lösen von KCl bei Niederfrequenz gleichleitende Lösungen her, von denen man wohl annehmen kann, daß sie auch bei Hochfrequenz innerhalb der Meßgenauigkeit gleich sein werden. Die DK wurde variiert zwischen 70 und 80 und dabei keine wesentliche Änderung des Resonanzausschlages gemessen. Die Leitfähigkeiten überstrichen dabei ungefähr das Gebiet, das bei den Zuckerlösungs-Messungen in Betracht kam. Wenn man noch in Betracht zieht, daß die DK -Unterschiede zwischen den zu vergleichenden Lösungen kaum sehr groß sein werden (es handelt sich ja nur um das Ersetzen eines Salzes durch ein anderes), so scheint uns von diesem Gesichtspunkte aus die Methode einwandfrei.

Eine weitere Schwierigkeit kommt hinzu durch das Auftreten der sog. anomalen Dispersion und Absorption¹⁾, die eine scheinbare Leitfähigkeit vortäuschen kann. Bei reinem Wasser liegt dies Gebiet erst bei Wellenlängen von einigen Millimetern. Für die zäheren Zuckerlösungen rückt jedoch der Anfang des Gebietes bereits in unser Meßgebiet. In der Tat konnten wir auch an reinen Zuckerlösungen diese anomale Absorp-

tion¹⁾ beobachten, die z. B. für eine 40 proz. Zuckerlösung eine Absorption ergab, die der Leitfähigkeit einer 0,008 n KCl Lösung (in reinem Wasser) entsprach. Wir mußten uns daher auch aus diesem Grunde bei den Messungen auf Vergleiche zwischen KCl - und $MgSO_4$ -Lösungen in Lösungsmitteln gleicher Zuckerkonzentration beschränken, da dann die anomale Absorption in beiden Fällen die gleiche ist und nicht mehr stört.

Schließlich sei noch erwähnt, daß wir zur Kontrolle zwei verschiedene Gefäße verwandten und in beiden identische Resultate fanden.

In der obenstehenden Tabelle sind nun die Resultate angegeben. Die Konzentration des $MgSO_4$ ist in Mol/l, die des Zuckers (Saccharose v. Kahlbaum) in Gewichtsprozenten angegeben. Die Zahlen selber bedeuten die relative Zunahme der Leitfähigkeit beim Übergang von niedriger zu hoher Frequenz, verglichen mit KCl -Lösungen,

d. h. $\frac{A_c^\omega - A_c^0}{A_c^0} \cdot 100$, worin A_c^0 die Niederfrequenz-

und A_c^ω die Hochfrequenzleitfähigkeit bedeuten. Auf die Zahlen in Klammern kommen wir später zurück.

Die Messungen an reinen wässrigen Lösungen sind nur zu Kontrollzwecken ausgeführt worden. Zieht man die etwas kürzere Wellenlänge in Betracht, so stimmen die von uns erhaltenen etwas größeren Werte sehr gut mit denen von Rieckhoff überein. Die Werte für

1) Vgl. P. Debye, Polare Molekeln, S. 88 ff. S. Hirzel 1929; S. Mizushima, Sc. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 9, 209, 1928; R. Goldammer u. H. Sack, Physik. Zeitschr. 31, 224, 1930.

1) Auf dieser anomalen Dispersion beruhen wahrscheinlich auch die Diskrepanzen zwischen den DK -Werten für Zuckerlösungen von Harrington (Phys. Rev. 8, 58, 1916) und von Fürth (Ann. d. Phys. 70, 63, 1923), da H. in einem Gebiete mißt, wo diese Dispersion noch nicht auftreten kann, während F. in unserem Gebiete mißt.

die Zuckerlösungen steigen sehr stark mit wachsender Zähigkeit, d. h. in den zähen Lösungen leitet $MgSO_4$ bei Hochfrequenz bedeutend besser als bei Niederfrequenz. Es ist von Interesse zu untersuchen, wie weit die Theorie von Debye und Falkenhagen¹⁾ diesen Effekt zu erklären vermag. Allerdings muß schon von vornherein gesagt werden, daß ein genauer Vergleich zwischen Theorie und Experiment nicht möglich ist, da die untersuchten Konzentrationen zu hoch sind. Es ist schon eigentümlich, daß die theoretischen Werte noch bis 0,02 Mol/l $MgSO_4$ in reinem Wasser mit den experimentellen so gut übereinstimmen.

Nach Debye und Falkenhagen kann man bekanntlich die Äquivalentleitfähigkeit bei einer Konzentration von c Mol/l und einer Frequenz ω schreiben als:

$$\Lambda_c^\omega = \Lambda_\infty - \delta\Lambda_I^{(\omega)} - \delta\Lambda_{II},$$

wobei Λ_∞ die Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung bedeutet und als von der Frequenz unabhängig angesehen wird. $\delta\Lambda_I$ bedeutet die Erniedrigung der Leitfähigkeit infolge der sog. Relaxationskraft, die ihren Ursprung in der Ausbildung einer Dissymmetrie der Ionenwolke hat. $\delta\Lambda_{II}$ bedeutet schließlich die durch die Änderung der Elektrophorese infolge der Ionenwolke bedingte zusätzliche Reibungskraft. $\delta\Lambda_I$ wird als frequenzabhängig angesehen, da zur Ausbildung der Dissymmetrie eine endliche Zeit benötigt wird; diese Abhängigkeit kann formelmäßig erfaßt werden. Bei hohen Frequenzen fällt dann dieser Anteil teilweise oder sogar ganz weg, d. h. die Leitfähigkeit steigt. Die bis jetzt vorliegenden Experimente²⁾ an reinen wässrigen Lösungen haben diese Theorie im großen und ganzen gut bestätigt. Dabei wurde auch $\delta\Lambda_{II}$ als frequenzunabhängig angenommen.

Für diesen Dispersionseffekt ist nach Debye und Falkenhagen eine sog. Relaxationszeit maßgebend, die für einen Elektrolyten mit 2 Ionsorten ausgedrückt ist durch

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{z_1^2 \cdot z_2^2}{z_2^2 L_1 + z_1^2 L_2} \cdot \frac{C_1}{q \cdot x^2} \\ q &= \frac{L_1 z_2 + L_2 z_1}{L_1 z_2^2 + L_2 z_1^2} \cdot C_2; \\ x^2 &= \frac{C_3}{D},\end{aligned}$$

worin z_1, z_2 die Wertigkeiten, L_1, L_2 die Beweglichkeiten und D die DK bedeuten. Die

Meinung ist die, daß bei einer Frequenz, die dieser Relaxationszeit entspricht, bereits ein wesentlicher Teil von $\delta\Lambda_I$ verschwunden ist. Die Konstanten C_1, C_2, C_3 hängen nur noch von Temperatur, Konzentration und Wertigkeit ab. Diese Formeln erlauben, den Effekt einer Vergrößerung der Zähigkeit vorauszusagen. Bei zunehmender Zähigkeit, das heißt bei abnehmender Beweglichkeit, wächst die Relaxationszeit. Bei einer geeigneten gewählten Frequenz (nämlich bei einer solchen, die ungefähr der Relaxationszeit für die reine wässrige Lösung entspricht) muß daher der Effekt mit der Zähigkeit ansteigen. Die experimentellen Werte bestätigen dieses Anwachsen für alle Salzkonzentrationen.

Um die theoretischen Werte genau auszurechnen, muß man die Beweglichkeiten in den Zuckerlösungen kennen. Wie Poßner¹⁾ gezeigt hat, ist es nicht möglich, von der makroskopisch gemessenen Zähigkeit direkt auf die Beweglichkeiten zu schließen. Da jedoch Poßner nur für höhere Zuckerkonzentrationen die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung gemessen hat, so blieb uns nichts anderes übrig, als von seinen Werten auf unsere Konzentrationen zu interpolieren. Die mit Hilfe dieser Werte und der DK -Werte von Fürth²⁾ nach den Formeln von Debye und Falkenhagen gerechneten Zahlen sind in der Tabelle in runden Klammern angegeben. Bei der niedrigsten $MgSO_4$ -Konzentration ist der berechnete Wert gleich dem experimentell gefundenen, bei der zweiten etwas kleiner, bei den anderen jedoch größer. Daß die theoretischen Werte so stark wachsen ist erklärlich, da ja bekanntlich bei höheren Konzentrationen der berechnete Niederfrequenz-Leitfähigkeitsunterschied bei einer Konzentration gegenüber unendlicher Verdünnung bedeutend größer ist als der gemessene.

Außer der Schwierigkeit, daß es sich hier um so große Konzentrationen handelt, tritt bei diesen Messungen noch eine weitere hinzu: Wie schon bemerkt, macht sich bei den hier vorkommenden Zähigkeiten und der benutzten Meßfrequenz bereits eine anomale dielektrische Absorption bemerkbar. Die Wasserdipole können infolge ihrer großen Reibung dem schnell wechselnden Felde (sei es das äußere oder das der sich im gleichen Rhythmus bewegenden Ionen) in Phase folgen, wodurch Verluste entstehen, die nach unserer Methode nicht von denen durch Leitfähigkeit zu trennen sind. Ist jedoch die Zähigkeit so groß oder die Frequenz so hoch, daß die Dipole überhaupt nicht mehr dem Wechsel der Feldrichtung

1) P. Debye u. H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. 29, 401, 1928.

2) H. Rieckhoff, l. c.; B. Brendel und H. Sack, l. c. A. Deubner, Ann. d. Phys. (5) 5, 305, 1930.

1) Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Poßner für die frdl. Überlassung seines noch nicht publizierten Zahlenmaterials danken.

2) R. Fürth, l. c.

zu folgen vermögen, so fällt diese Absorption wieder weg. Nun ist ein Teil der Reibungskräfte, die auf ein wanderndes Ion von der umgebenden Flüssigkeit ausgeübt werden, auf die Kraftwirkung der starken ionalen Felder auf die Wasserdipole zurückzuführen, und von diesen Reibungskräften hängen A_∞ und δA_{II} ab. Im Gebiete der anomalen Absorption werden daher auch diese Größen frequenzabhängig, und zwar wird man wohl erwarten können, daß zuerst die Beweglichkeiten abnehmen werden, um dann wieder anzusteigen und sogar größer zu werden als im Falle der unendlichen Verdünnung bei Niederfrequenz, wenn man über das Gebiet der anomalen Dispersion hinausgelangt. Da wir uns in dem vorliegenden Falle gerade am Anfange dieses Gebietes befinden, ist auch von diesem Gesichtspunkte aus eine genaue Interpretation der Meßresultate erschwert. Von Interesse wäre es, diese mögliche Zunahme der Leitfähigkeit über den Wert für unendliche Verdünnung hinaus einmal zu messen. Entsprechende Versuche sind bereits geplant¹⁾.

Daß in unserem Falle die Leitfähigkeitswerte nicht über den Wert für unendliche Verdünnung hinausgehen, zeigen die Zahlen, die wir in der Tabelle in eckige Klammern gesetzt haben. Sie bedeuten die relative Abnahme der Niederfrequenzleitfähigkeit bei der betreffenden Konzentration von der bei unendlicher Verdünnung,

d. h. $\frac{A_\infty^0 - A_c^0}{A_c^0} \cdot 100$. Die Zahlen sind wieder

aus den Angaben von Poßner für unsere Konzentrationen interpoliert. Es zeigt sich, daß diese Werte durchwegs größer sind als die von uns gemessenen Erhöhungen der Leitfähigkeit, d. h. bei unserer Meßfrequenz ist doch nur ein Teil der Leitfähigkeitserniedrigung infolge der Existenz der Ionenwolke rückgängig gemacht.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die vorliegenden Messungen an wässrigen Zucker-Elektrolyt-Lösungen sich durch die Debyesche Elektrolytheorie, wenn auch nicht genau berechnen, so doch einfach deuten lassen.

1) Der eine von uns (S. M., Journ. Chem. Soc. Jap. 49, 1, 1928; nur in Japanisch erschienen) hat ähnliche Messungen ausgeführt, und zwar an K^+ in Amylalkohol bei sehr tiefen Temperaturen (große Zähigkeit) und bei etwa 7 m Wellenlänge, wo man sich bereits wieder außerhalb der anomalen Dispersion befindet. Es scheint, daß dort der hier angegebene Effekt wirklich auftritt; doch lassen sich exakte Schlüsse infolge der Unvollständigkeit der Messungen nicht ziehen. Damals wurde der Effekt nur dieser hier besprochenen Änderung der Reibungskraft zugeschrieben, d. h. der Änderung der Hydratation. Bei einer richtigen Interpretation müßte auch noch die Änderung von δA_I im Sinne von Debye und Falkenhagen berücksichtigt werden.

Herrn Prof. Debye möchten wir für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse bestens danken. Ferner möchte der eine von uns (S. M.) auch bei dieser Gelegenheit seinen besten Dank aussprechen für die entgegenkommende Aufnahme, die er im Institute gefunden hat.

Leipzig, Physikal. Inst. der Universität, Juli 1930.

Horst Müller und H. Sack (Leipzig), Elektrische Momente einiger Moleküle.

Im folgenden möchten wir über die Messungen einiger Dipolmomente berichten, die in lockerem Zusammenhange mit Untersuchungen vorgenommen wurden, die noch nicht abgeschlossen sind, und über die später berichtet werden soll. Es handelt sich um Messungen in verdünnten Lösungen¹⁾ mit unpolaren Substanzen als Lösungsmittel.

I. Experimentelles.

Als Meßmethode zur Bestimmung der DK (Dielektrizitätskonstanten) von polaren Lösungen benutzten wir die bekannte Überlagerungsmethode, bei der zwei Hochfrequenzkreise in einem aperiodischen Verstärkerkreise mit Lautsprecher eine akustische Schwebung erzeugen, die mit einer Stimmgabel verglichen wird. In dem einen Schwingkreise liegen der Kondensator mit der zu messenden Flüssigkeit, der „Flüssigkeitskondensator“, und ein Meßkondensator parallel, und Änderungen in der DK der Lösung, d. h. in der Kapazität dieses Flüssigkeitskondensators werden mittels des Meßkondensators kompensiert und dadurch gemessen. Die vollendete Kompensation wird durch Erreichen des ursprünglichen Schwebungstones angezeigt.

Die Schaltung der Schwingkreise war die von Maske²⁾ angegebene, mit der wir gute Erfahrungen machen konnten. Da wir einen festen Flüssigkeitskondensator verwandten, konnten wir nur relative Messungen ausführen; wir nahmen immer die DK des Lösungsmittels als bekannt an. Es läßt sich leicht zeigen, daß eine kleine Ungenauigkeit in der Kenntnis der absoluten Größe dieser DK auf die Größe des Dipolmomentes keinen entscheidenden Einfluß ausüben kann.

1) Da solche Messungen schon in sehr großer Zahl vorgenommen worden sind, verzichten wir hier auf Angabe der Details der Methode oder der Theorie und verweisen dafür auf die zusammenfassenden Arbeiten: P. Debye, Polare Molekeln, 1929; I. Estermann, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 1929; H. Sack, ebenda; J. W. Williams, Fortschritte der Chemie, Physik etc. Bd. 20, Heft 5, 1930.

2) Maske, Physik. Zeitschr. 30, 197, 1929.

Das Vorgehen ist dann bekanntlich dieses: Ist die Ablesung mit leerem Kondensator C_0 , die bei gefülltem Kondensator mit reinem Lösungsmittel bzw. Lösung C , bzw. C_1 , ist ferner die DK des reinen Lösungsmittel ϵ_0 , die unbekannte DK der Lösung ϵ_x , so ist:

$$\epsilon_x - \epsilon_0 = \frac{C_2 - C_1}{C_1 - C_0} \cdot (\epsilon_0 - 1),$$

wenn durch das Einfüllen und Umfüllen der Flüssigkeiten die Kapazität der Zuleitungen nicht geändert wird. Auf diese Bedingung ist sehr zu achten, da bei ungünstiger Konstruktion des Kondensators bereits der Einfluß des verschiedenen Dampfes der Flüssigkeiten bei gleicher Füllhöhe Fehler hervorrufen kann. Soll nun $\epsilon_x - \epsilon_0$, auf das es bei diesen Messungen hauptsächlich ankommt, möglichst genau gemessen werden, so müssen sowohl $C_2 - C_1$, wie auch $C_1 - C_0$ gleich genau bekannt sein, wobei die erste Differenz im Vergleich zur zweiten besonders bei (sehr) verdünnten Lösungen sehr klein ist. Wir schlugen daher den folgenden Weg ein: Wir messen $C_2 - C_1$ mit einem kleinen, $C_1 - C_0$ mit einem größeren Kondensator; die erste Differenz entspricht ja dem Übergange von Lösungsmittel zu Lösung, die zweite dem von Luft zu Lösungsmittel. Die Schaltung der verschiedenen Kondensatoren ist

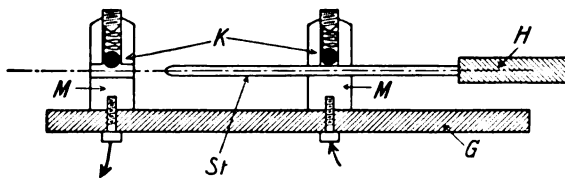


Fig. 1.

aus Fig. 1 ersichtlich. S ist die Spule des Generators, K_1 und K_2 sind variable, nicht geeichte Kondensatoren, FK ist der Flüssigkeitskondensator, St der große, L der kleine Meßkondensator. I und II sind zwei Schalter; VK ist schließlich ein fester Vergleichskondensator, der nur bei besonderen Kontrollversuchen verwendet wurde. Die Messung geschieht nun so: Schalter I ist auf die linke Hälfte gestellt. Der FK ist leer. Schalter II wird auf FK gestellt und nun K_2 so eingestellt, daß der richtige Schwebungston entsteht. Dann wird $L + St$ eingeschaltet und diese beiden auf den Ton eingestellt. Es ist dann $FK + Zuleitung = L + St + Zuleitung$. Nun wird FK gefüllt, zuerst mit dem reinen Lösungsmittel, später mit der zu untersuchenden Substanz, und wieder genau gleich verfahren. In unserem Falle besteht St aus einem Stufenkondensator, dessen Stufen so gewählt wurden, daß sie ungefähr dem Übergange von Luft zu dem Lösungsmittel entsprechen (6 Stufen). Bei diesem Übergange wird also St um eine bestimmte

Anzahl Stufen geändert, während L nur sehr wenig geändert werden muß. Wird nun die Lösung an Stelle des Lösungsmittels eingefüllt, so sind die Unterschiede so klein, daß nur noch L geändert werden muß. L ist so groß, daß er etwas mehr als eine Stufe von St umfaßt. Auf diese Weise gelingt es leicht, den DK Unterschied mit einer Genauigkeit von 0,1 Proz. zu bestimmen¹⁾.

St bestand aus einem mit Quarz isolierten Plattenkondensatorsystem; er wurde in der Apparatur selber mittels L geeicht. L ist ein Leyboldscher Zylinderkondensator (nach Wulf) mit etwa 30 cm Kapazität. Auch er wurde in der Apparatur mit Hilfe eines kleinen festen Kondensators geeicht. Sämtliche Apparate waren einpolig geerdet und in geerdete Kästen eingebaut; die Bedienung geschah von außen. Da das Auswechseln von FK gegen $L + St$ sehr rasch geschehen konnte, ist die ganze Anordnung sehr unempfindlich gegen Frequenzänderungen: $L + St$ bleiben während des etwas länger dauernden Umfüllens eingeschaltet; ändert sich in dieser Zeit etwa die Frequenz, so kann durch K_1 der richtige Schwebungston wieder eingestellt werden, wobei K_2 und $L + St$ unverändert bleiben. Zur weiteren Kontrolle, daß diese Frequenzänderung nicht etwa durch das Meß-Kapazitätssystem hervorgerufen ist, wird von Zeit zu Zeit auf den festen Kondensator VK umgeschaltet.

Der FK bestand aus einem gut vergoldeten Zylinderkondensator, der in einem Glasgefäß eingebaut war und während einer Meßreihe darin belassen wurde. Die Substanzen wurden durch Herausaugen ausgewechselt. Das Gefäß wurde immer mit der gleichen cm^3 Zahl Substanz gefüllt, so daß die Füllhöhe genau genug definiert war. Doch hat sich der Kondensator noch nicht so bewährt, daß wir näher darauf eingehen wollen: er garantiert lediglich eine Genauigkeit von 0,1 Proz. in der absoluten DK und soll für die weiteren Untersuchungen durch einen anderen ersetzt werden. Für die vorliegenden Messungen genügte uns jedoch diese Genauigkeit. Die Leer-Kapazität war etwa 100 cm. Innerhalb der Meßgenauigkeit war die Kapazität der DK proportional, wie durch Eichung mit Substanzen gut bekannter DK erwiesen wurde. Der Flüssigkeitskondensator befand sich in einem Thermostaten, der auf $25^\circ\text{C} \pm 0,1$ einreguliert war. Bei der gleichen Temperatur wurde die Dichte mittels eines Pyknometers bestimmt.

Ein wesentlicher Punkt sind die Schalter. Da es sich hier um sehr kleine Kapazitätsänderungen handelt (bis zu 0,03 cm), müssen an die genaue Reproduzierbarkeit der Schalterstellungen große Anforderungen gestellt werden. Am besten be-

¹⁾ Eine ähnliche Methode verwendete schon E. Bretscher, Helv. Phys. Acta 2, 257, 1929.

Tabelle Ia.

a) Lösungsmittel: Benzol.

Benzol: $\varrho_1 = 0,8757$ $i_{e1} = 2,2707$ $n_1 = 1,4976$ $P_1 = 26,519$ $R_1 = 26,108$

Substanz	f_2 Proz.	ϱ_{12}	ϵ_{12}	n_{12}	P_2	R_2
Brombenzol	1,622	0,8874	2,3274	1,4990	82,8	$R'_2 = 37,2$ $R_2 = 33,7$ $\mu = 1,52 \cdot 10^{-18}$
Chlorbenzol	1,310	0,8791	2,3174	1,4985	82,2	$R'_2 = 33,1$ $R_2 = 30,9$ $\mu = 1,57 \cdot 10^{-18}$
Methylenchlorid	2,412	0,8832	2,3495	—	66,3	— $R'_2 = 16,2$ $\mu = 1,55 \cdot 10^{-18}$
Chloroform	1,864	0,8855	2,3048	—	51,2	— $R'_2 = 21,3$ $R_2 = 21,2$ $\mu = 1,18 \cdot 10^{-18}$
Methylazetat	1,140 1,820	0,8763 0,8764	2,3179 2,3485	1,4964 1,4960	83,6 85,4 $P_2 = 84$	18,6 21,6 $R'_2 = 17,6$ $R_2 = 20$ $\mu = 1,75 \cdot 10^{-18}$
Äthylazetat	1,028 1,165 1,880	0,8757 0,8757 0,8758	2,3139 2,3202 2,3495	— — 1,4950	94,4 91,6 90,3 $P_2 = 92$	— — 23,1 $R'_2 = 22,3$ $R_2 = 23$ $\mu = 1,81 \cdot 10^{-18}$
n-Propylazetat	0,8396 1,2363 1,3494 1,7360	0,8760 0,8758 0,8758 0,8758	2,3085 2,3253 2,3285 2,3500	1,4967 — 1,4956 —	98,2 98,7 98,0 98,1 $P_2 = 98,5$	26,7 — 26,0 — $R'_2 = 26,9$ $R_2 = 27$ $\mu = 1,86 \cdot 10^{-18}$
n-Butylazetat	0,9429 1,2140 1,6608 1,9516	0,8758 0,8758 0,8758 0,8760	2,3104 2,3253 2,3412 2,3559	1,4959 — 1,4940 1,4934	100,4 104,6 101,0 102,4 $P_2 = 102$	30,2 — 28,9 28,5 $R'_2 = 31,6$ $R_2 = 31$ $\mu = 1,85 \cdot 10^{-18}$
Isobutylazetat	0,8118 0,9202 1,0389 1,4975	0,8757 0,8758 0,8758 0,8756	2,3074 2,3121 2,3172 2,3383	— — 1,4967 1,4954	105,4 104,6 104,6 105,7 $P_2 = 105$	— — 33,8 32,3 $R'_2 = 32,3$ $R_2 = 32$ $\mu = 1,87 \cdot 10^{-18}$
Amylazetat	0,8410 1,7164 1,8789 2,2937	0,8759 0,8757 0,8757 0,8757	2,3091 2,3472 2,3552 2,3716	1,4955 1,4933 1,4930 —	108,3 109,2 109,7 108,1 $P_2 = 109$	31,6 32,2 33,0 — $R'_2 = 35,5$ $R_2 = 33$ $\mu = 1,91 \cdot 10^{-18}$

Tabelle Ia (Fortsetzung).

Substanz	f_2 Proz.	ϱ_{12}	ϵ_{12}	n_{12}	P_2	R_2
sek.-Octylazetat	0,6692 0,9226 0,9859 1,7926	0,8756 0,8753 0,8751 0,8750	2,3025 2,3142 2,3157 2,3475	1,4953 1,4948 — 1,4943	128,9 129,0 127,5 122,9 $P_2 = 127$	42,6 45,2 — 50,4 $R'_2 = 48,7$ $R_2 = 49$ $\mu = 1,9_3 \cdot 10^{-18}$
Benzylazetat	0,6709 1,2203 1,3884	0,8779 0,8795 0,8797	2,3034 2,3261 2,3349	— 1,4977 —	112,1 108,0 109,6 $P_2 = 109$	— 41,2 — $R'_2 = 43,6$ $R_2 = 42$ $\mu = 1,8_0 \cdot 10^{-18}$
Cetylalkohol	0,7719 0,8451 2,3564	0,8745 0,8745 0,8724	2,2944 2,2977 2,3495	1,4987 1,4967 1,4939	132,6 134,2 137,4 $P_2 = 136$	81,4 80,4 76,9 $R_2 = 79$ $\mu = 1,6_8 \cdot 10^{-18}$
9-Bromanthrazen	0,7449 1,2990	0,8850 0,8908	2,3014 2,3197	1,5026 1,5047	109,5 107,0 $P_2 = 108,5$	64,4 60,7 $R_2 = 62$ $\mu = 1,5_0 \cdot 10^{-18}$
1—2 trans-Dichloräthylen						
1. Fraktion	1,320	0,8800	2,3019	—	57,4	—
2. Fraktion	1,893	0,8821	2,2994	—	44,8	—
2. Fraktion ausgefroren	2,363	0,8835	2,2969	—	39,1	—
4. Fraktion 2 mal ausgefr.	2,2808	0,8830	2,2854	1,4966	30,6	20,9 $\mu_{\min} = 0,70 \cdot 10^{-18}$
1—2 Cis-Dichloräthylen .	0,3988 1,829 2,29	0,8773 0,8819 0,8837	2,2889 2,3466 2,3665	— 1,4975 1,4962	87,0 (?) 82,4 82,3 $P_2 = 83$	— 22,0 19,5 $R_2 = 20$ $\mu = 1,7_4 \cdot 10^{-18}$
Bromoform	1,4268 1,6470 2,0628 2,5280	0,9044 0,9076 0,9165 0,9255	2,2942 2,3003 2,3096 2,3126	1,5003 — 1,4997 1,5004	49,0 53,3 53,4 50,3 $P_2 = 51$	33 — 30,1 30,1 $R'_2 = 30,0$; $R_2^a = 29,9$ $R_2 = 30,5$ $\mu = 0,9_9 \cdot 10^{-18}$
Jodoform	0,7194 0,7695 0,8159	0,8998 0,9019 0,9026	2,2855 2,2865 2,2870	1,4999 — —	62,3 60,6 63,2 $P_2 = 63$	45,9 — $R_2^a = 44,6$ $R_2 = 44,5$ $\mu = 0,9_5 \cdot 10^{-18}$
Methylenbromid	1,2854 1,8203	0,8915 0,8983	2,3064 2,3208	1,4976 1,4977	62,1 61,4 $P_2 = 61,5$	21,4 21,6 $R_2 = 21,5$ $\mu = 1,3_8 \cdot 10^{-18}$
Methylenjodid	0,512 0,965 1,1340 1,5374 3,14	0,8873 0,8971 0,8997 0,9090 0,9451	2,2863 2,2932 2,2946 2,3067 2,3413	1,4985 — 1,4996 1,5002 1,5013	67,6 (?) 58,1 57,8 59,4 56,7 $P_2 = 58$	30,7 — 34,5 32,5 29,1 $R'_2 = 32,7$ $R_2 = 33$ $\mu = 1,1_0 \cdot 10^{-18}$

Tabelle Ib.

b) Lösungsmittel: Hexan.

Hexan: $\varrho_1 = 0,6774$ $\varepsilon = 1,9336$ $n_1 = 1,3789$ $P_1 = 30,1714$ $R_1 = 29,3704$

Substanz	f_2 Proz.	ϱ_{12}	ε_{12}	n_{12}	P_2	R_2
Jodoform	0,14053	0,68172	1,93707	1,3795	50,7	29,4 $\mu = 1,0_0 \cdot 10^{-18}$
Methylenbromid	2,1674	0,6985	1,9762	1,3806	65,4	22,7 $\mu = 1,4_2 \cdot 10^{-18}$
Methylenjodid	1,3008	0,6983	1,9542	1,3817	60,9	36,5
	2,0862	0,7117	1,9677	1,3831	60,6	34,2
	2,1924	0,7137	1,9693	1,3833	59,9	33,7
	2,4648	0,7199	1,9743	1,3835	57,7	30,1
					$P_2 = 59$	$R_2 = 32$ $\mu = 1,1_4 \cdot 10^{-18}$

währte sich der in Fig. 2 abgebildete Schalter, der auch für die Schaltung des Stufenkondensators benutzt wurde. Das Grundbrett G ist ein Hartgummibrettchen. M sind Messingklötze mit einer Durchbohrung, etwas weiter als der Metallstab St , der an seinem einen Ende einen Hartgummigriff H trägt; H dient gleichzeitig als Anschlag und fixiert dadurch die Lage von St . K

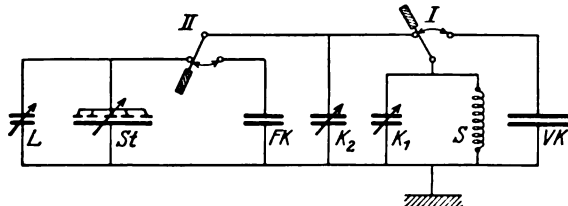


Fig. 2.

sind kleine Kugeln, die durch kleine Federn gegen St gedrückt werden. Bei sehr häufigem Aus- und wieder Einschalten wurde keine Änderung des Schwebungstones wahrgenommen, wodurch die Brauchbarkeit des Schalters erwiesen war.

Die Kondensatoren und die Kästen mit den Sendern sind mit Trockengefäßchen ausgerüstet, da feuchte Luft bereits Änderungen ergeben kann. Die Meßfrequenz betrug ungefähr 10^6 Hertz.

Gleichzeitig mit der DK wurde auch der Brechungsindex der Lösung und, wo möglich, auch der reinen Substanz gemessen. Diese Messungen wurden mit Hilfe eines heizbaren Abbéschen Refraktometers ausgeführt¹⁾.

II. Berechnungsart und Resultate.

Da die Berechnungsart schon an vielen Stellen beschrieben wurde, wollen wir hier nicht darauf ein-

gehen. Es sei nur ein Wort über die Extrapolation zu unendlicher Verdünnung gesagt. Wir gingen hierbei so vor (sowohl für die Polarisation wie für die Refraktion); erstens wandten wir das Verfahren von Weißberger und Sängewald¹⁾ an; zweitens rechneten wir für jede Konzentration P_2 und R_2 direkt aus und nahmen aus diesen Werten das Mittel. (Die größeren Konzentrationen haben die größere Ungenauigkeit wegen etwaiger Assoziation, die kleinen Konzentrationen haben die geringere Meßgenauigkeit²⁾.) Die angegebenen Werte sind dann Mittelwerte dieser 2 Berechnungsarten; die beide in dieser Form nur dann Gültigkeit haben, wenn die Assoziation in dem betrachteten Gebiete vernachlässigt werden darf. Aus den P_2 -Werten der Tabelle I ersieht man, daß diese Annahme für die vorliegenden Substanzen gerechtfertigt ist. Die Extrapolation der Molekularrefraktion auf die Frequenz 0 sowie die Berücksichtigung des Ultrarotgliedes ist fortgelassen worden; die hierdurch bedingten Unsicherheiten in der Größe des Momentes sind sicher größer als die, welche der Extrapolation auf unendliche Verdünnung zuzuschreiben sind.

Die Lösungsmittel (Benzol, Hexan und Cyclohexan) wurden sehr sorgfältig getrocknet und destilliert. Die zugrunde gelegten Werte für DK , Dichte rsw. sind aus den Tabellen zu entnehmen. (Cyclohexan wurde nur für die Jodmessung benutzt.) Alle Substanzen wurden möglichst rein von Kahlbaum bezogen und nicht weiter gereinigt.

In den Tabellen Ia und Ib sind die Resultate zusammengestellt. f_2 ist die molare Konzentration des gelösten Stoffes in Proz., ϱ_{12} die Dichte der Lösung, ε_{12} ihre DK , n_{12} ihr Brechungs-

1) A. Weißberger und R. Sängewald, Physik. Zeitschr. 30, 792, 1929 u. a. Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Dr. Sängewald für die Erlaubnis zur Benutzung des Refraktometers sowie für die Überlassung von Eichsubstanzen bestens danken.

1) A. Weißberger und R. Sängewald, l. c.
2) Die Berechnung des Meßfehlers in Abhängigkeit von der Konzentration ist durchgeführt bei A. Weißberger u. R. Sängewald, l. c.

index, P_2 die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes, R_2 seine Molekularrefraktion. In den letzten Reihen sind jeweils die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werte angegeben, außerdem noch die Molekularrefraktion, berechnet aus dem Brechungsindex der reinen Substanz (R_2') bzw. aus den Atompolarisationen (R_2^a).

III. Diskussion der Resultate.

Die Messung der ersten drei Substanzen geschah lediglich aus Kontrollgründen. In Tabelle II sind die Werte zusammengestellt und

Tabelle II.

Substanz	Chem. Formel	Moment: $\mu \cdot 10^{18}$	Bemerkungen
Brombenzol . .	C_6H_5Br	1,5 ₂	1,5 (Williams) 1,56 (Højendahl)
Chlorbenzol . .	C_6H_5Cl	1,5 ₇	1,55 (Williams) 1,56 (Smyth u. Boyce)
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	1,5 ₅	1,59 (Sänger)

mit denen anderer Forscher¹⁾ verglichen (letzte Kolumne). Die Übereinstimmung ist in allen Fällen sehr befriedigend.

Die zweite Gruppe von Messungen (Azetate) (Tab. III) soll ein weiteres Beispiel²⁾ für das Gesetz liefern, daß das Dipolmoment einer homologen Reihe konstant oder nahezu konstant ist. Auf den leichten Anstieg des Momentes mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette möchten wir kein Gewicht legen, wie wir überhaupt eine genauere Diskussion der Abweichungen der Momente untereinander bei Messungen an Lösungen und bei so kleinen Unterschieden für unmöglich halten. Es ist leicht möglich, daß bei richtiger Berücksichtigung des Ultrarotgliedes sich der Gang der Momente umkehren könnte. Ein deutlicher Unterschied bei verschiedener Stellung der Azetatgruppe tritt nicht zutage (s. Butylazetat). Auch das Amylazetat, das aus mehreren Isomeren bestand, hat kein abweichendes Moment, was diese Aussage bestätigt. Beim Ersetzen einer CH_3 Gruppe durch einen Phenylrest ändert sich das Moment auch nicht wesentlich (Benzylazetat, Benzoesäuremethylester (Estermann)), wie das auch bei den Alkoholen der Fall ist, während es sich bei den Halogenen wesentlich ändert. Vielleicht ist dieses verschiedene Verhalten darauf zurückzuführen, daß das Moment $C-Cl$ in Richtung $C-Cl$ liegt, während es bei $C-C(O)OCH_3$ schief zur Richtung $C-C$ steht.

Bei den Substanzen der nächsten Gruppe (Tab. IV) handelt es sich um tri- und di-substi-

Tabelle III.

Substanz	Chem. Formel	Moment: $\mu \cdot 10^{18}$	Bemerkungen
Methylazetat	$CH_3-C(O)OCH_3$	1,7 ₅	1,67 (Williams)
Äthylazetat	$C_2H_5-C(O)OCH_3$	1,8 ₁	1,74 (Williams)
n-Propylazetat	$C_3H_7-C(O)OCH_3$	1,8 ₆	—
n-Butylazetat	$C_4H_9-C(O)OCH_3$	1,8 ₅	—
iso-Butylazetat	$C_4H_9-C(O)OCH_3$	1,8 ₇	—
Amylazetat	$C_5H_{11}-C(O)OCH_3$	1,9 ₁	Gemisch von Isomeren
Octylazetat (sek.)	$C_8H_{17}-C(O)OCH_3$	1,9 ₃	—
Benzylazetat	$C_6H_5-CH_2-C(O)OCH_3$	1,8 ₀	—

Tabelle IV.

Substanz	Chem. Formel	Moment: $\mu \cdot 10^{18}$	Bemerkungen
Chloroform	$CHCl_3$	1,1 ₈	1,05 (Smyth) 1,10 (Williams) 0,95 (Sänger)
Bromoform	$CHBr_3$	0,9 ₉	
Jodoform	CHI_3	1,0 ₀ (in Hexan) 0,9 ₅ (in Benzol)	
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	1,5 ₅	1,61
Methylenbromid	CH_2Br_2	1,4 ₂ (in Hexan) 1,3 ₈ (in Benzol)	1,89
Methylenjodid	CH_2I_2	1,1 ₄ (in Hexan) 1,1 ₀ (in Benzol)	2,12

1) Für die Zitate der in den folgenden Tabellen und im Texte ohne Zitat angegebenen Vergleichswerte vgl. P. Debye, l. c. Tabelle und Nachtrag; H. Sack, l. c.

2) Andere Beispiele s. z. B. Ketone (Wolf); Alkohole (Ghosh) u. a.

Tabelle V.

Substanz	Chem. Formel	Moment: $\mu \cdot 10^{18}$	Bemerkungen
Cetylalkohol	$C_{16}H_{33}OH$	1,6 ₆	
9-Bromanthrazen	$C_{14}H_9Br$	1,5 ₀	
trans-Dichloräthylen . .	$C_2H_2Cl_2$	< 0,7	0 (Errera)
cis-Dichloräthylen . . .	$C_2H_2Cl_2$	1,7 ₄	1,85 (Errera)
Jod	J_2	0 (in Hexan)	
		0 (in Cyklohexan)	
		1,0 (in Benzol)	

tuierte Halogen-Methanderivate. Nimmt man für das Methan tetraedrische Struktur an und behält sie undeformiert bei für die zwei- und dreifach substituierten Chlorderivate, so errechnet man bekanntlich¹⁾ Momente, die wesentlich größer als die gemessenen sind. Diese Abweichungen erklären sich zum Teil²⁾, vielleicht auch ganz, durch eine Deformation des Tetraeders, ein Spreizen der C—Cl Richtungen, was auch röntgenographisch als tatsächlich vorhanden festgestellt werden konnte³⁾. Nun haben Mahanti und Das-Gupta⁴⁾ die Methylhalogenide gemessen und festgestellt, daß beim Übergang vom Cl zum Br und zum J die gemessenen Momente dem theoretisch (d. h. bei tetraedrischer Struktur) geforderten Werte immer näher kommen. Das würde bedeuten, daß die Spreizung immer geringer wird. Dieses Verhalten müßte sich dann auch in den Trisubstitutionen bemerkbar machen. Diese Messungen haben wir durchgeführt (s. Tab. IV). Der Wert für Chloroform schließt sich den Werten anderer Autoren gut an; (beim Vergleich mit Sängler und Smyth muß noch der Ultrarot-Beitrag berücksichtigt werden!); dagegen ist bei Br und J nichts von einer ausgesprochenen Verminderung der Spreizung zu sehen. Bei Tetraederstruktur müßte das Moment gleich dem des Methylderivates sein; die wahrscheinlichsten Werte für diese Stoffe sind: CH_3Cl 1,9; CH_3Br 1,8; CH_3J 1,65. Das Verhältnis der gemessenen zu den berechneten Momenten ist für alle drei Derivate nahezu das gleiche. Dabei wurde besonders darauf geachtet, daß nicht etwa Dissoziationen auftraten; das CHJ_3 wurde deshalb in zwei Lösungsmitteln gemessen, in denen es sich in anderer Farbe löste; auch wurden einige Lösungen längere Zeit stehen gelassen und wiedergemessen. Alle Werte sind miteinander in Übereinstimmung.

Durch dieses eigentümliche Verhalten sahen wir uns veranlaßt, auch die Methylenderivate zu

messen. Unsere Resultate weichen sehr von den der indischen Beobachter ab und sind auch nur so zu erklären, daß die Spreizung bei allen Derivaten in ungefähr dem gleichen Maße vorhanden ist. Auch hier wurden verschiedene Präparate in zwei Lösungsmitteln untersucht und Messungen nach verschieden langem Warten nach Herstellung der Lösung ausgeführt. Es ist uns nicht möglich zu entscheiden, worauf diese außerordentlich großen Abweichungen von den Messungen von Mahanti zurückzuführen sind, besonders, da auch letztere Messungen in benzolischen Lösungen durchgeführt worden sind.

Die letzte Gruppe von Substanzen wurde untersucht, weil die Momente zu anderen Zwecken bekannt sein sollten (Tab. V).

Der Cetylalkohol paßt mit seinem Moment gut in die Reihe der bisher für Alkohole gemessenen Momente hinein. — 9-Bromanthrazen hat ungefähr das Moment des Brombenzols, was wohl zu erwarten war. Das Cis- und Trans-Dichloräthylen wurde als Kontrollversuch für die Reinheit der Substanz, die gleichzeitig zu röntgenographischen Aufnahmen dienen sollte, gemessen. Das cis-Derivat, das sehr rein vorhanden war, ergab ein Moment von 1,74. Dies steht nicht im Widerspruch zu den Messungen Erreras (1,85), da er die gleiche Polarisierung findet, es sich also dort um einen Rechenfehler handelt. Das trans-Präparat war uns nicht in genügender Reinheit zugänglich, die Werte variieren zwischen 0,7 und 1,2; auch die röntgenographischen Messungen wiesen darauf hin, daß die Substanz nicht rein war.

Als letztes führten wir einige Messungen an Jod aus. Williams¹⁾ hat Jod in Benzol und Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel gemessen und dabei in beiden Fällen ein Moment von etwa 1,2 gefunden. Unsere Messung in Benzol bestätigt diesen Befund, der sehr befremdet, wenn auch unser Moment etwas kleiner ist. Schon Williams interpretiert das Ergebnis, indem er annimmt, daß das Jod vom Lösungsmittel stark beeinflusst wird, vielleicht sogar chemische Verbindungen eingeht. Bekanntlich löst sich Jod in

1) Vgl. P. Debye, l. c.

2) Vgl. A. Eucken und L. Meyer, Physik. Zeitschr. **30**, 397, 1929.

3) P. Debye, erscheint in Zeitschr. f. Elektrochem. (Bunsentagung).

4) P. C. Mahanti und R. N. Das-Gupta, Journ. Ind. Chem. Soc. **6**, 411, 1929.

1) J. W. Williams, Physik, Zeitschr. **29**, 174, 1928.

Benzol und Schwefelkohlenstoff rot, was schon auf eine starke Einwirkung schließen läßt. In Hexan und Cyclohexan hingegen löst es sich violett, was vermuten läßt, daß hier die Einwirkung nicht oder nur viel schwächer vorhanden sein wird. Diese Ansicht wird durch die Dipolmessung bestätigt: in beiden Fällen fanden wir das Moment Null. Wir haben die genauen Zahlen aus der Tabelle I weggelassen, da noch einige Schwierigkeiten nicht ganz überwunden sind. Wir finden immer für P_2 und R_2 bei jeder Lösung den gleichen Wert, dagegen schwanken die Werte selber von Messung zu Messung. Wir vermuten, daß es sich um fehlerhafte Konzentrationsbestimmungen handelt, da nur in diesem Falle P_2 und R_2 gleich beeinflußt werden. Da aber P_2 und R_2 immer einander gleich sind ($\pm 1,5 \text{ cm}^3$), so ist der Schluß wohl ziemlich sicher, daß in diesen Lösungsmitteln Jod kein Moment aufweist. Zur Sicherheit sollen jedoch noch genauere Bestimmungen gemacht werden und auch der Temperaturkoeffizient der Lösung bestimmt werden. Dies letztere ist besonders deswegen erwünscht, weil die Lösungen ja im Sichtbaren absorbieren, die Bestimmung des Brechungsindex für die Frequenz Null aus Messungen im Sichtbaren daher sehr unsicher ist.

Zum Schlusse möchten wir noch Herrn Prof. Debye für viele Ratschläge bestens danken. Auch Herrn Dr. Weißberger dürfen wir für manche „chemische Auskunft“ danken.

Leipzig, Physikal. Inst. der Universität, Juli 1930.

B. Brendel (Leipzig), Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit.

Der Vortrag bezog sich auf Messungen an einigen Elektrolyten bei einer Wellenlänge von 30 m. Für eine Wellenlänge von 16 m wurden die Messungen an den gleichen Elektrolyten in dieser Zeitschrift (31, 224, 1930) mitgeteilt. Da in Kürze die ausführliche Arbeit (Diss.) erscheinen wird, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

G. Hoffmann u. W. S. Pforte (Halle), Über eine vereinfachte Form des Duanten-elektrometers (mit Demonstration).

Es wird die Neukonstruktion eines Duanten-Elektrometers beschrieben. Das neue Instrument stellt eine vereinfachte Form des Hoffmannschen Vakuum-Duanten-Elektrometers dar. Eine sektorenförmige Nadel schwingt dicht über den Duantenplatten in der Duantenschachtel. Die

maximale Spannungsempfindlichkeit beträgt etwa 0,15 mV, die maximale Ladungsempfindlichkeit etwa 0,02 cm V. Zusammen mit K. Engel wurde eine Methode ausgebildet, Wechselspannungen mit linearer Skala zu messen mit der gleichen Empfindlichkeit wie Gleichspannungen. Eine ausführliche Beschreibung wird noch folgen¹⁾.

1) Fabrikant: E. Leybold's Nachf. Köln.

H. Senftleben u. O. Riechemeier (Breslau), Zur Frage der Dreierstöße bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen.

Quantitative Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen werden nach einem Registrierverfahren ausgeführt. Die Ergebnisse erbringen den experimentellen Beweis dafür, daß die Molekülbildung durch Dreierstöße erfolgt, und erlauben Schlüsse auf den Wirkungsquerschnitt der Atome beim Stoß. (Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in den *Annalen der Physik*, Bd. 6, 1930.)

H. Senftleben (Breslau), Einfluß eines Magnetfeldes auf das Wärmeleitvermögen von paramagnetischen Gasen.

Der Verfasser beobachtete, daß das Wärmeleitvermögen paramagnetischer Gase (O_2 , NO) abnimmt, wenn diese in ein Magnetfeld gebracht werden. Die Messung der Abhängigkeit dieser Feldwirkung von den äußeren Bedingungen (Feldstärke, Druck, Temperatur) läßt sich genau durchführen und durch einfache Gesetzmäßigkeiten darstellen.

W. Kohl (Dresden), Über die Beeinflussung der Kathodenstrahlreflexion an *Al* und *Pt* durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht und die dabei auftretenden positiven und negativen Zusatzströme. (Ausführlich in den *Annalen der Physik* 6, 391, 1930.)

Die von verschiedenen Forschern im Lauf der Zeit unternommenen Versuche, den Vorgang der Elektronenreflexion lichtelektrisch zu beeinflussen, werden an einer besonders konstruierten Zelle fortgesetzt mit dem Ziel, die sich widersprechenden Ergebnisse von Dember und Frey zu klären.

Es konnte gezeigt werden, daß positive Zusatzströme, die also bei gleichzeitiger Bestrahlung und Belichtung einer Metallfolie mit Kathodenstrahlen und ultravioletttem Licht die algebraische Summe der Sekundäremission und der licht-

elektrischen Emission übertreffen, nur an gashaltigen Folien auftreten, wie das E. Bodemann an belichteten Oxydkathoden auch gemessen hat. Solche Zusatzströme konnten durch die von Gaschichten absorbierten Glühelktronen und deren Raumladungswirkung erklärt werden. Bei inhomogenem Feld traten an der verwendeten Versuchszelle außerdem positive Zusatzströme auf, die von der Entgasung der Folie unabhängig waren.

An der oberflächlich entgasten Folie wurden im angenähert feldfreien Raum negative Zusatzströme, also eine Erniedrigung der algebraischen Summe der Einzelkomponenten bei gleichzeitiger Bestrahlung und Belichtung gemessen, die dem Freyschen Beleuchtungseffekt entsprechen.

G. Schmerwitz, Über Prinzip und Messungen bei einer weitgehenden Empfindlichkeitssteigerung der Hebelwaage. (Ein ausführlicher Bericht erscheint in der Zeitschrift für Geophysik, Heft 8.)

In der Geophysik kann man mit der Drehwaage von Eötvös den horizontalen Gradienten der Schwerkraft mit einer relativen Genauigkeit von 10^{-12} bestimmen. Für die vollständige Bestimmung der Niveauflächen der Schwere sowie für die geophysikalische Bodenforschung ist eine Bestimmung des vertikalen Gradienten mit eben solcher Genauigkeit schon seit langem erwünscht. Die Aufgabe der Bestimmung dieses Gradienten ist gleichbedeutend mit der, den Gewichtsunterschied einer Masse in verschiedenen Höhen zu ermitteln. Die besten Hebelwaagen bleiben jedoch bei einer praktischen Gewichtsverschiebung von etwa 0,5 m noch um den 100fachen Betrag unter der geophysikalisch geforderten Genauigkeitsgrenze.

Diese Forderung dürfte sich erreichen lassen, wenn man auf einer Waage ein Horizontalpendel anbringt, z. B. so, daß es in der Mitte über der Schneide mit dem Horizontalpendelarm senkrecht zum Waagebalken steht. Damit hat man zwei Fortschritte zugleich erzielt: Eine Vergrößerung der absoluten Empfindlichkeit sowie eine Vergrößerung der Ablesegenauigkeit. Die Empfindlichkeit dieser Waage wird dann bestimmt durch die Beziehung:

$$\frac{\varphi}{\rho} = \frac{l}{M \cdot d - c \cdot M_H \cdot l_H},$$

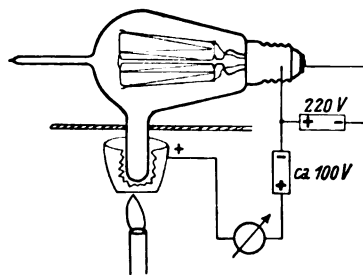
wo im Nenner der Subtrahend $c \cdot M_H \cdot l_H$ durch das Horizontalpendel neu hinzukommt. Hier ist c der Vergrößerungsfaktor des Horizontalpendels, M_H die Masse, l_H die Länge desselben. Demnach kann man jetzt das Ziel — den Nenner

beliebig klein zu machen — leicht erreichen, ohne daß man eine der Größen zu extremen Werten treibt. Provisorische Versuche nach diesem Prinzip wurden mit einer alten langarmigen Hebelwaage ausgeführt, die ohne Horizontalpendel eine Empfindlichkeit von 2 Skalenteilen pro 1 mg besaß. Durch Anbringung eines Horizontalpendels (mit Zöllnerscher Aufhängung) von etwa 100 mg Gewicht und einer Achsenneigung von etwa 2° , wurde die Empfindlichkeit um das 200fache vergrößert. Die Einstellung dieser Waage war bei Ansetzen und Desarmieren bis an die Grenze der Ablesegenauigkeit (etwa $\frac{1}{1000}$ mg) reproduzierbar.

Die Durchbildung dieser Horizontalpendelhebelwaage wird an der Reichsanstalt für Erdbenenforschung in Jena vorgenommen.

R. Suhrmann und F. Breyer (Breslau), Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung einer monoatomaren Natriumschicht auf die Glühelktronenemission eines Wolframdrahtes.

Bekanntlich tritt eine Verringerung der Elektronenausstrittsarbeit ein, wenn ein elektronegatives Metall von einer dünnen Schicht eines elektropositiven Metalles bedeckt ist. Dies zeigt sich beim lichtelektrischen Effekt in einer Rotverschiebung der langwelligen Grenze, bei



der Glühelktronenemission in einer Vergrößerung des Emissionsstromes bei festgehaltener Temperatur. Die letztere Wirkung kann man durch einen einfachen Vorlesungsversuch demonstrieren.

Man versieht zu diesem Zwecke eine gewöhnliche Glühlampe mit einem seitlichen Ansatz (s. Fig.) und evakuiert sie unter Ausheizen der Glühdrähte möglichst gut.

Am besten eignet sich eine Glühlampe älterer Bauart mit langgestreckten Wolframfäden und der Abschmelzstelle am oberen Ende des Kolbens. Es kommt nun darauf an, ein Alkalimetall in den Kolben hineinzubringen. Der einfachste

Weg hierzu ist die Glaselektrolyse¹⁾. Man taucht den an den Kolben angeschmolzenen Glasansatz in eine Schmelze aus gleichen Teilen Natriumnitrat und Natriumnitrit (Schmelzpunkt 270° C), die sich in einem eisernen Tiegel befindet, und verbindet den positiven Pol einer 100 Volt Batterie mit dem Tiegel, den negativen Pol mit dem positiven Ende des Glühdrahtes der Birne. Auf diese Weise ist ein Stromkreis entstanden, bei dem der Strom im Vakuum durch die von dem Glühdraht emittierten Elektronen, innerhalb der Glaswand durch Natriumionen transportiert wird. Damit der Glaskolben durch die Bunsenflamme, die unter dem Tiegel steht, nicht zu stark erwärmt wird, schützt man ihn durch eine Asbestscheibe, die für den Glasansatz eine Durchbohrung erhält. Genau oberhalb der Asbestscheibe kondensiert sich nun das Natrium als dünner, silberglänzender Beschlag. Bei einem Stromdurchgang von 10^{-4} Amp. ist nach etwa 2 Stunden genügend Natrium hineinelektrolysiert, so daß der eigentliche Versuch beginnen kann.

Man hält die Temperatur des Salzbadestroms konstant und liest den Emissionsstrom, der durch ein Demonstrationsinstrument geht, ab. Darauf schaltet man den Heizstrom der Glühbirne aus, wartet kurze Zeit, bis sich die Glühfäden abgekühlt haben, und destilliert mit einer kleinen Flamme das Natrium aus dem Glasansatz in den Kolben hinein. Es schlägt sich in einer dünnen, natürlich völlig unsichtbaren Schicht auch auf den Wolframdrähten nieder. Schaltet man nun unter den gleichen äußeren Bedingungen den Glühstrom wieder ein, so findet man, daß der Emissionsstrom auf ein vielfaches des vorigen Wertes, etwa auf das 5 bis 15fache, angestiegen ist. Nach einigen Minuten ist das Natrium wieder abgedampft und die ursprüngliche Emission wieder hergestellt.

1) Warburg, Wied. Ann. **21**, 622, 1884; Marton u. Rostas, Zeitschr. f. techn. Phys. **10**, 52, 1929.

Bevor man die Glühbirne zum nächsten Versuch benutzt, befreit man sie dadurch von den letzten Spuren des Natriums, das sich noch auf den Glühdrähten befindet, daß man sie einige Zeit mit der normalen Spannung brennen läßt, während der Anodenkreis geöffnet ist.

Da bei einem etwaigen Springen des Kolbens das flüssige Salz herumspritzen könnte, muß der Beobachter eine Schutzbrille tragen.

E. F. Richter (Halle), Lebensdauermessungen am sichtbaren Quecksilbertriplett $2^3S_1 - 2^3P_{012}$.

Die Entdeckung der Polarisierung und der magnetischen Beeinflussbarkeit der stufenweis angeregten sichtbaren Quecksilberlinien¹⁾ gab einen Weg zur Messung der Lebensdauern der angeregten Zustände. Bei Anwendung eines Magnetfeldes, dessen Kraftlinien senkrecht zu der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors des Fluoreszenzlichtes verlaufen, tritt allmähliche Depolarisation und Drehung der Polarisationssebene ein. Drehwinkel- und Polarisationsgradmessung ermöglichen eine genauere Bestimmung der Verweilzeit des Atoms im angeregten Zustand. Beide Methoden wurden bei der Messung der Lebensdauern des sichtbaren Quecksilbertripletts $2^3S_1 - 2^3P_{012}$ angewandt. Bei den Versuchen war stets ein Zusatz von 1–2 mm Stickstoff im Fluoreszenzrohr nötig. Der Einfluß des Füllgases auf die Lebensdauer mußte besonders untersucht werden. Der funktionale Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Stickstoffdruck führt zu interessanten Aufschlüssen über den Mechanismus der Anregung. Die bei Stickstoffdrücken über 1,5 mm gemessenen Werte für 4047 stimmen mit den Ergebnissen der Messungen beim Kanalstrahlabbklingeleuchten gut überein.

1) Hanle u. Richter, Zeitschr. f. Phys. **54**, 811 1929.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie des Hörens.

Über das Richtungshören bei einer Zeitdifferenz oder Lautstärkenungleichheit der beiderseitigen Schalleinwirkungen.

(Mitteilung aus dem k. ung. Telegraphentechnischen Versuchsamte, Budapest.)

Von Georg v. Békésy.

1. Einleitung.

Trifft ein Schall das Ohr, so wird die Basilarmembran über das Trommelfell und den Ge-

hörnöchelchen in Schwingung versetzt. Die mit der Durchbiegung der Basilarmembran verbundenen Druckänderungen erregen die Endzellen des Hörnerven, so daß eine Erregungswelle entsteht, die sich über dem Hörnerven zum Gehirn fortpflanzt und schließlich in der grauen Hirnschicht zum Bewußtsein kommt. Für die Theorie des Hörens ist es nun wichtig, wenigstens einige Eigenschaften der Erregungswelle des Hörnerven zu kennen, da dann eine gewisse Trennung der in den Gehirnzonen ablaufenden

Erscheinungen von denen in der Schnecke stattfindenden möglich ist.

Die Erscheinungen des Richtungshörens¹⁾ sind nun geeignet, diese Fragen zu untersuchen. Denn die Hörnervenfaser von rechts und links vereinigen sich schon ziemlich frühzeitig und es ist offenbar der Zusammenwirkung der beiderseitigen Nervenenergien das Zustandekommen der Richtungserscheinungen zuzuschreiben, so daß man für diese Stelle der Hörnervbahn Aussagen über die Größe der Erregung erhält.

Auch für die Meßtechnik besitzen die Erscheinungen des Richtungshörens ein besonderes Interesse, da bei ihnen die sogenannten persönlichen Fehler ein ungewöhnliches Maß erreichen. Sie lassen sich nämlich nicht auf die persönliche Verschiedenheit einiger Konstanten zurückführen, sondern die gesamte Erscheinungsform, die mit großer Bestimmtheit beobachtet wird, ändert sich von Person zu Person und oft auch mit der Zeit vollständig. Für dieses, bei den Prozessen des zentralen Nervensystems typische Verhalten läßt sich zeigen, daß es stets dann entsteht, wenn mehrere Erregungen, hier die von beiden Seiten kommenden, von einer höheren Zellengruppe zu einem einheitlichen Empfinden zusammengefaßt werden. Denn für die Art der Zusammenfassung bestehen oft mehrere Möglichkeiten, abgesehen davon, daß oft mehrere Erregungen nicht zur Geltung kommen. Die eintretende Zusammenfassung wird dabei meist durch kleine Unterschiede der Klangfarbe und der Lautstärke bestimmt, die man meist nicht in der Hand hat, so daß vollständig unübersichtliche und unregelmäßige Änderungen auftreten können. Zieht man jedoch alle möglichen Kombinationen der Erregungen in Betracht und sucht bewußt sie herzustellen, so lernt man allmählich alle Erscheinungsformen kennen und kann nach einiger Übung willkürlich von der einen zur anderen übergehen, womit es gelingt, die verschiedenen Beobachtungen den entsprechenden Kombinationen zuzuordnen, so daß die persönlichen Unterschiede die sich besonders in der Art der Zusammenfassung geltend machen, ausgeglichen werden und die noch übrigbleibenden sich durch entsprechende Verschiedenheit einiger Konstanten beschreiben lassen, womit die Beobachtungen der Messung zugänglich werden.

2. Meßanordnung.

In Fig. 1 ist die Anordnung dargestellt, mit der den beiden Ohren Schalleinwirkungen gegebener

1) E. M. v. Hornbostel u. M. Wertheimer, Berl. Ber. 20, 388, 1920; E. M. v. Hornbostel, Psycholog. Forschung IV. 64, 1923. Zusammenfassende Darstellungen: E. M. v. Hornbostel, Das räumliche Hören, Bethes Handb. d. normal. u. pathol. Physiol. XI, Receptionsorgane I, 602; E. Meyer, Geiger-Scheels Handb. d. Physik VIII, 538.

Stärke und Zeitdifferenz zugeführt werden können. Mittels des Schalters S lassen sich der Reihe nach ein sinusförmiger Ton beliebiger Frequenz, ein durch einen Schnarrsummer erzeugtes Geräusch und ein kurzer Knall zur Untersuchung heranziehen. Der Knall wird hergestellt, indem sich über die Fernhörer ein Kondensator C auflädt, falls durch Drücken eines Knopfes das Relais R betätigt wird. Nach dem Loslassen des Knopfes entlädt

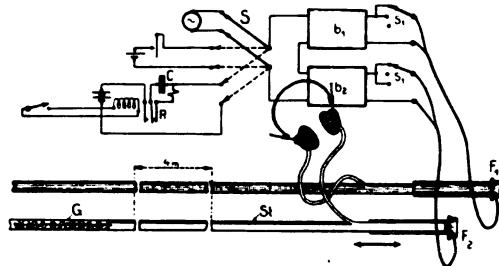


Fig. 1. Röhrensystem zur Herstellung der Zeitdifferenzen.

sich der Kondensator über einen Widerstand. Auf diese Weise wird eine vollständige Gleichheit der einzelnen Knalle erzielt.

Die beiden Eichleitungen b_1 und b_2 dienen dazu, die Stärke der beiden Schallreize einzustellen. Um die beiderseitige Lautstärkengleichheit beurteilen zu können, dient der Schalter S_1 , der nacheinander den oberen Fernhörer F_1 , dann den unteren F_2 ertönen läßt. Durch Verstellen einer der Eichleitungen läßt sich leicht Lautstärkengleichheit erzielen oder auch ein gegebenes Lautstärkenverhältnis einstellen. In der obersten Stellung des Schalters S_1 sind beide Fernhörer zugleich eingeschaltet.

Die Zeitdifferenz zwischen den beiden Schallreizen wurde ähnlich wie bei früheren Beobachtungen durch eine Weglängendifferenz eines in einer Röhre sich fortpflanzenden Schalles hergestellt. Zu dem Zwecke wurden die beiden Fernhörer F_1 und F_2 schalldicht an je eine Röhre befestigt, die über eine zweite längere Röhre geräuschlos und leicht verschiebbar war. In die längere Röhre mündete in etwa 1,5 m Entfernung vom Ende ein Gummischlauch, dessen anderes Ende zum bequemeren Abhören zu einer Fernhörer-Muschel ausgebildet wurde. Durch das gegenseitige Verschieben der Fernhörer kann eine Weglängendifferenz hergestellt werden. Damit bei einem Verschieben der Fernhörer keine Schallstärkenänderung eintritt, müssen die Röhren eine große lichte Weite besitzen. Sie berechnet sich daraus, daß bei einer Verschiebung von etwa 40 cm die Schallstärke für die höchste in Betracht kommende Tonfrequenz sich nur um weniger als etwa 5 Proz. ändern darf, damit diese einseitige Schallstärkenänderung noch keine merkliche Richtungsänderung bewirkt. In den meisten Fällen dürfte ein Durchmesser von 3 cm genügen.

Da bei einer derartigen Röhrenweite die Dämpfung der Schallwellen bei ihrer Fortpflanzung in der Röhre gering ist, so muß man, damit keine Resonanzerscheinungen entstehen nach Möglichkeit jede Reflektion der Wellen meiden, so daß nur ein fortschreitendes Schallfeld entsteht. Es muß daher der Querschnitt des möglichst geradlinigen Röhrensystems konstant bleiben. Man wählt somit die Wandstärke der längeren Röhre an dem Teil, wo die Röhre mit dem Fernhörer überschoben wird, kleiner als 0,2 mm. Ein in die Röhre eingefügter Stab St vom gleichen Durchmesser wie das Innere der Gummiröhre, die zum Fernhörer führt, sorgt dafür, daß die durch die Anzapfung der längeren Röhre in ihr entstehende Querschnittserweiterung aufgehoben wird. Das andere Ende der Röhre ist an der Stelle, wo der Stab St aufhört, mit lose an einem Faden gebundenen Gazestückchen G ausgefüllt, so daß der Wellenzug stark gedämpft wird und eine Reflektion am Röhrenende nicht eintritt.

Die Innenweite des zu den Ohren führenden Gummischlauches wählt man zu etwa 6—7 mm, da dann für den mittleren Frequenzbereich nach W. West¹⁾ die akustische Impedanz des an die Fernhörermuschel angelegten Ohres ungefähr der des Gummischlauches entspricht, so daß auch hier keine Reflektion entsteht.

Um die Vollständigkeit der Reflektionsfreiheit am Röhrenende zu prüfen, die besonders bei tiefen Frequenzen eine Rolle spielt, da in diesem Falle die Schallwellen durch die etwa 4 m lange Röhrenleitung wenig gedämpft werden, entfernt man die an die beiden Gummischläuche angebrachten Fernhörermuscheln und führt die Schläuche zu einem T-Rohr, dessen dritter Schenkel zum Ohre führt. Polt man den einen Fernhörer um, so gelingt es durch Verschieben und Ändern der Schallstärke des einen Fernhörers die Schallstärke an den beiden Anzapfstellen der langen Röhren einander gleich und phasenverkehrt zu machen, so daß beim gleichzeitigen Ertönen beider Fernhörer im T-Rohr ein vollständiges Tonminimum entsteht. Ist die Verteilung der Gazestückchen gut, so daß keine Reflektion am Röhrenende eintritt, so kann man ihre Entfernung z. B. von 4 auf 5 m verlängern, ohne daß eine Änderung des Tonminimums eintritt, da in beiden Fällen ja nur ein fortschreitender Wellenzug vorhanden ist.

Auf die vollständige Reflektionsfreiheit ist sehr zu achten, da sonst, besonders bei dem Knall, eine starke Änderung der Klangfarbe beim Verschieben des Fernhörers eintritt, wodurch die Zusammenfassung der einzelnen Erregungen im Gehirn beeinflusst wird, so daß eine große Zahl der Versuche nur sehr schwer gelingt.

1) W. West, The post office electrical engineers journal, Vol. 21, part 4, 1929; Vol. 22, part 4, Jan. 1930.

Die geringe Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwellen in der Röhre, gegenüber der im Freien, braucht bei der Ermittlung der Zeitdifferenz nicht berücksichtigt zu werden, da sich alle Messungen auf Zeitdifferenzverhältnisse beziehen.

Stellt man nun beiderseitige Lautstärkegleichheit her und verschiebt eine der Röhren mit dem Fernhörer, so beobachtet man bei richtiger Polung der Fernhörer im allgemeinen ein im Raume schwebendes Schallbild, das ganz bestimmt umschrieben ist, etwa 2 cm Ausdehnung hat und sich in einem gewissen Abstand außerhalb des Kopfes bewegt. Besonders beim Knall ist die Erscheinung gut zu beobachten. Mit zunehmender Zeitdifferenz der Schalleinwirkungen wandert das Schallbild immer mehr zur Seite bis bei einer gewissen Zeitdifferenz $\Delta t = k$ das Schallbild fast in die Ohrenachse zu liegen kommt und sich von da ab die Bewegungsgeschwindigkeit bedeutend verkleinert. k bezeichnet man als die Hornbostel-Wertheimersche Konstante.

Für die Messung ist es oft wichtig, die Lage des Bildes im Raume zu fixieren, damit Verschiebungen des Schallbildes, bedingt durch zeitliche Veränderungen des Nervensystems, durch Ermüdung usw., beobachtet werden können. Man führte dies so aus, daß man um den Kopf als Mittelpunkt eine halbkreisförmige Skala anbrachte, an der die Richtung des Schallbildes abgelesen werden konnte. Doch ist dies auf die Dauer sehr ermüdend, abgesehen davon, daß die Richtungsbestimmung sehr ungenau ist, da man nicht weiß, von welchem Mittelpunkt aus man das Schallbild auf die Skala projektieren soll. Besser bewährte sich folgendes:

Erhöht man die Schallstärke des Knalles, so wird der Kreis auf dem das Schallbild wandert, immer kleiner bis für einen gewissen Wert das Schallbild unmittelbar an der Stirnhaut sich zu bewegen scheint. Man hat bei einem Knall vollständig das gleiche Empfinden, wie wenn an der Stirn mit einem stumpfen Gegenstand geklopft würde. Man kann die Stelle genau anfassen und sich so die Richtung sehr gut merken. Für Dauerbeobachtungen wurde die Druckwirkung auf die Stirnhaut durch einen spitzen, für kurze Augenblicke einsetzenden Luftstrom bewirkt, der im gleichen Takte einsetzte wie der Knall, so daß man sehr gut den Luftstrom genau an die Stelle des Schallbildes bringen konnte. Zu diesem Zweck war an dem Bügel der zu einem Fernhörer ausgebildeten Enden der Gummischläuche eine Skala befestigt, siehe Fig. 2, über die eine vertikal nach abwärts gebogene Röhre spielte. Sie besitzt eine Düse, deren Öffnung gegen den Mittelpunkt der Skala weist und der Höhe und Entfernung nach vom Mittelpunkt verstellt

werden kann. Während die Röhre am unteren Ende verschlossen ist, wird am oberen Ende Luft unter Druck zugeführt. Der Luftstrahl muß deshalb pulsierend sein, da eine konstante Druckwirkung sich mit der Zeit infolge Ermüdung sehr rasch verwischt. Es lassen sich mit dieser Anordnung noch Richtungsänderungen bis zu 80° , von der Mitte aus gerechnet, sehr gut bestimmen.

Die Zweckmäßigkeit der Anordnung erhellt daraus, daß beim Einstellen eines Schallbildes

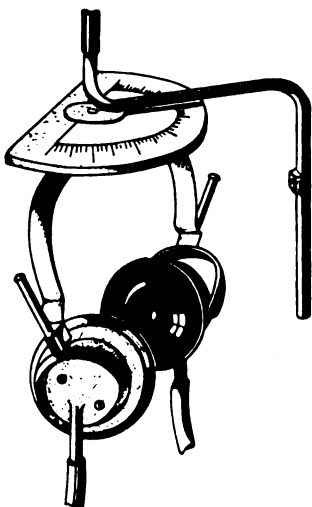


Fig. 2. Vorrichtung zur Festlegung der Schallrichtung.

derart, daß es mit einem gleichartigen, durch ein zweites Röhrenpaar hergestelltes Schallbild vollkommen zusammenfällt, die Streuung der eingestellten Röhrenlängen ebenso groß ist, wie wenn das Schallbild auf die Druckstelle des Luftstrahles eingestellt wird. Die Leichtigkeit der Beobachtung wird durch die Gleichartigkeit des Tastraumes und des Hörtraumes und des ganzen Empfindungscharakters bedingt, die anatomisch auch darin begründet ist, daß das Labyrinth aus einer Einstülpung der Haut entsteht, die sich verhältnismäßig spät von der Haut abschnürt, um sich dann gesondert weiter zu entwickeln.

3. Die Ermüdungserscheinungen.

Werden die Hörnerven einer längeren Reizung ausgesetzt, so verändern sie im allgemeinen etwas ihre Eigenschaften, was man als Ermüdung bezeichnet. Eine Richtungsänderung kann dabei dadurch entstehen, daß die Nervenenden in der Basilarmembran mit zunehmender Ermüdung bei konstanten Druckverhältnissen eine mit der Zeit immer geringer werdende Erregungswelle in das Nervensystem senden. Diese Art der Richtungsänderung ist immer dann beobachtbar, wenn die Schallstärke in beiden Ohren ungleich ist. Es tritt dann eine raschere Ermüdung des

stärkeren Schalles ein¹⁾, womit sich die Schallstärken scheinbar ausgleichen, so daß das durch die Lautstärkenungleichheit seitlich abgelenkte Bild allmählich der Mitte zu wandert. Dieses Wandern nach der Mitte ist nicht nur bei einem Dauerton, sondern ebenso gut bei einer plötzlich einsetzenden Knallfolge zu beobachten, wo bis etwa zum fünften Knall ein merkliches Wandern vorhanden ist, wenn der Zeitabstand zwischen den aufeinanderfolgenden Knallen 1,0 Sek. beträgt. Diese Veränderung läßt sich vollständig kompensieren, wenn man die durch die Ermüdung eintretende Lautstärkenabnahme durch eine entsprechende Erhöhung der Schallstärke ausgleicht.

Es ist jedoch auch denkbar, daß durch die Ermüdung die Ansprechzeit der Nervenenden oder die Nervenleitungsgeschwindigkeit der Erregungswellen beeinflusst wird, so daß eine Richtungsänderung durch die entstehende Zeitdifferenz entsteht. Es läßt sich jedoch zeigen, daß weder bei einem Dauerton, bei dem wohl die Ansprechzeit nicht in Betracht kommt, noch bei einem Knall, wo außer der Nervenleitungsgeschwindigkeit auch die Ansprechzeit der Nervenenden eine Rolle spielt, keine Richtungsänderung durch vorhergehende Ermüdung des einen Ohres eintritt, wenn stets dafür gesorgt wird, daß die Lautstärkenverhältnisse in beiden Ohren durch die einseitige Ermüdung nicht geändert werden. Die bei der Ermüdung entstehenden Richtungsänderungen sind somit ausschließlich den Lautstärkenänderungen zuzuschreiben. Daß keine Änderung der Nervenleitungsgeschwindigkeit eintritt bestätigt die bekannte Erfahrung, daß das zentrale Nervensystem unverhältnismäßig weniger ermüdbar ist, wie die Nervenenden.

Zur Ausführung der Beobachtungen bei einem Dauerton dient die Schaltung in Fig. 3i

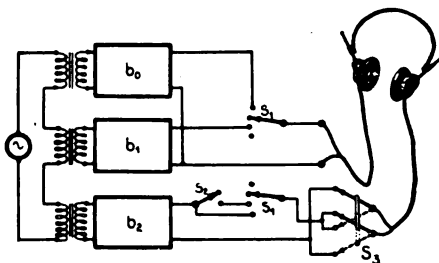


Fig. 3. Schaltung zur Messung des Einflusses der Ermüdung auf die Hörrichtung.

Bei nach oben geschaltetem Schalter S_2 stellt man die Eichleitungen b_1 und b_2 so ein, daß beim Hin- und Herstellen des Schalters S_1 auf den beiden untersten Stufen in den beiden Fernhörern Lautstärkenungleichheit vorhanden ist.

¹⁾ G. v. Békésy, Physik. Zeitschr. 30, 115, 1929.

Schaltet man hierauf S_2 nach unten und S_1 auf die zweitunterste Stufe, so ertönen beide Fernhörer gleichzeitig und man beobachtet bei ihrer richtigen Polung, die durch den Schalter S_3 eingestellt werden kann, ein Schallbild, das meist nur wenig von der Mitte abweicht. Man stellt nun S_1 ganz nach oben und ermüdet das eine Ohr zwei Minuten lang mit einem Ton, dessen Stärke durch die Eichleitung b_0 eingestellt wird und 10 Dyn/cm^2 beträgt. Hierauf stellt man durch Vorversuche fest, um wieviel b_1 geändert werden muß, damit durch die Ermüdung die Lautstärkengleichheit in beiden Ohren nicht geändert wird, zu welchem Zwecke man bei ausgeschaltetem S_2 , S_1 nacheinander auf die vier Stufen bringt. Auf der zweiten Stufe, bei der keine Schalleinwirkung vorhanden ist, verweilt man zweckmäßig $1,0 \text{ Sek.}$, da unmittelbar nach der Ermüdung sich die Lautstärke verhältnismäßig rasch mit der Zeit ändert und somit kein exakter und reproduzierbarer Lautstärkevergleich möglich ist. Auf den beiden untersten Stufen verweilt man etwa $0,5 \text{ Sek.}$ Nach diesen Vorbereitungen läßt sich nun zeigen, daß nach der Vorermüdung beim Umschalten des Schalters S_1 auf die zweitunterste Stufe, bei eingeschaltetem S_2 und eingehaltener Pause von $1,0 \text{ Sek.}$, sich das Schallbild im Augenblick des Umschaltens genau an der ursprünglichen Stelle befindet und allmählich weiter wandert, in der Weise, wie sich das Ohr von der Ermüdung erholt. Durch Verstellen von b_1 kann man das Bild wiederum in die Mitte zurückbringen und sich überzeugen, daß jedesmal wenn sich das Bild in der Ausgangsstelle befindet, auch Lautstärkengleichheit vorhanden ist. Um möglichst große Ermüdungen zu erhalten, war dabei der Ermüdungston zehnmal größer wie der Beobachtungston. Wiederholt man den Versuch mit einer Knallfolge, so verwendet man zur Vorermüdung zweckmäßig die gleiche Knallfolge nur mit bedeutend kleinerem Zeitabstand der sich folgenden Knalle.

Bartlett und Mark¹⁾ haben gefunden, daß durch längeres Beobachten eines Schallbildes die Richtung eines darauffolgenden gleichartigen Schallbildes beeinflusst werden kann, indem ein lang ertönendes extrem seitliches Schallbild ein darauf folgendes in der Mitte befindliches Bild nach der entgegengesetzten Seite verschiebt. Um diese Erscheinung zu beobachten, polt man beim gleichzeitigem Ertönen beider Fernhörer und Lautstärkengleichheit einen der Fernhörer um. Es erscheint dann das Schallbild extrem seitlich, wenn die Frequenz des Tones zwischen 800 und etwa 300 Hz liegt. Zu tiefe Frequenzen darf man

nicht nehmen, da bei ihnen eine Phasenumkehr einer so großen Zeitdifferenz gleichkommt, daß ein Bildzerfall eintritt und die Schalleinwirkungen in beiden Ohren gesondert gehört werden. Schaltet man hierauf nach einer gewissen Zeit S_3 um, so daß die Fernhörer wiederum richtig gepolt sind, so erscheint das Schallbild genau an der gleichen Stelle, wo es gewöhnlich erscheint, so daß eine Nachwirkung des einen Schallbildes auf das folgende nicht beobachtet werden kann. Auch bei Herstellung der Zeitdifferenz mittels des Röhrensystems an Stelle des Umpolens ergab sich das gleiche Ergebnis.

Ist jedoch das Röhrensystem eng, so läßt sich eine derartige Erscheinung oft beobachten. Denn stellt man auf Zeitgleichheit und Lautstärkengleichheit ein, so erscheint das Schallbild in der Mitte. Verlängert man nun die Röhre des rechten Fernhörers, so wandert das Bild nach links. Beobachtet man nun längere Zeit diese Richtung, so wird das rechte Ohr weniger ermüdet wie das linke, da wegen der größeren Röhrenlänge rechts die Schallstärke etwas kleiner ist. Macht man hierauf die Röhrenlängen wiederum einander gleich, so erscheint daher der rechte Ton etwas lauter, was eine Verschiebung des Schallbildes nach rechts bewirkt.

Jedoch nicht nur für ein in der Mitte befindliches Bild läßt sich zeigen, daß durch gleichartige beiderseitige Ermüdung, unabhängig von der Richtung des ermüdenden Schallbildes, keine Richtungsänderung entsteht, sondern für jede beliebige Bildrichtung¹⁾. Man kann dies auch so ausdrücken, daß die Hornbostel-Wertheimersche Konstante k durch Ermüdung nicht geändert wird.

4. Die Bahnen des Schallbildes.

In Fig. 4 ist dargestellt, wie sich bei einer Änderung der Zeitdifferenz das Schallbild bewegt. Mit

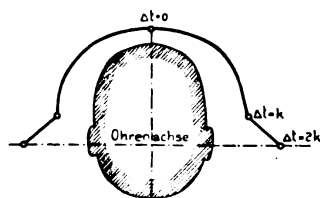


Fig. 4. Die von dem Schallbild beschriebene Bahn bei einer Zeitdifferenzänderung.

zunehmender Zeitdifferenz wandert das Bild von der Mitte aus bogenförmig nach rückwärts bis bei einer gewissen Zeitdifferenz $\Delta t = k$ die Bewegungsrichtung sich plötzlich ändert und das Schallbild in einem scharfen Knick sich vom

¹⁾ Bartlett u. Mark, Brit. J. Psychol. **13**, H. 2, 215—218, 1922. Zugänglich war mir nur, Ber. ü. d. ges. Physiol. **25**, 244, 1923.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. hierzu Pattie jr. Frank A., Ber. ü. d. ges. Physiol. **52**, 310, 1929.

Köpfe zu entfernen beginnt, wobei nur eine ganz geringe Bewegung nach rückwärts stattfindet. Ist die Zeitdifferenz $\Delta t = 2k$ erreicht, so hört auch diese Bewegung auf und das Schallbild bleibt bei weiterer Zeitdifferenzvergrößerung vollkommen ruhig stehen bis schließlich der Bildzerfall eintritt. Die ganze Bildverschiebung erstreckt sich somit auf einen Zeitraum von $2k$, wobei in der Halbzeit die Knickstelle der Schallbahn erreicht wird. Dies bestätigen die in der Tab. I für vier Personen bei verschiedenen Schallstärken erhaltenen Mittelwerte der Röhrenverschiebungen die notwendig waren um das Schallbild vom Knick bis zur Mitte und vom Knick bis zur extrem seitlichen Lage zu verschieben.

Tabelle I.

Röhrenverschiebung von der Mitte bis zum Knick	Röhrenverschiebung vom Knick bis zur extrem seitlichen Lage	Verhältnis beider Röhrenverschiebungen
8,25	10,9	1,32
7,2	7,6	1,05
21,6	19,0	0,88
14,2	13,7	0,97

Mittel: 1,06

Viele Personen können bei einer Verkleinerung der Zeitdifferenz den Beginn der Bewegung bei $\Delta t = 2k$ nur sehr schlecht beobachten, so daß sie bis zu $\Delta t = 1,5k$ gelangen und erst hier eine Veränderung gegenüber der extrem seitlichen Lage bemerken. Besonders bei großen Lautstärken ist dies häufig, da dann das Schallbild verschwommen und breit erscheint, so daß man geringe Verschiebungen schlecht beurteilen kann. Andere Personen jedoch stellen wiederholt die Röhrenverschiebungen auf einen Zentimeter genau ein und bei diesen waren die beiden Röhrenverschiebungen einander stets gleich.

Die gesamte Bewegungsbahn des Schallbildes liegt in einer Ebene, die bei kleinen Lautstärken horizontal liegt, mit zunehmender Lautstärke neigt sie sich jedoch vorn nach oben, derart, daß bei großen Lautstärken sich das Schallbild in einem vertikal stehenden Halbkreis bewegt. Weiter entfernen sich mit zunehmender Lautstärke die beiden Knickpunkte der Schallbahn von der Ohrenachse immer mehr, so daß die Knickstellen eine immer kleinere seitliche Ablenkung darstellen, wobei gleichzeitig die gesamte Ausdehnung der Schallbahn immer kleiner wird und sich schließlich ganz in das Innere des Kopfes hinein zieht.

Für die Beobachtung dieser Erscheinungen verwendet man am besten eine dauernde Knallfolge, da bei ihr die Richtungen am besten beobachtbar sind. Man stellt sie, wie in Fig. 5 dargestellt ist, mittels eines mit etwa 1 Umdr./Sek.

rotierenden Unterbrechers her, der wiederum durch die Aufladung eines Kondensators über die Eichleitungen und Fernhörer den Knall erzeugt. Dabei dient der Schalter S_0 zur Herstellung der beiderseitigen Lautstärkengleichheit, während durch Umschalten von S_1 die Lautstärke des Schallbildes geändert werden kann. Bei einer derartigen Lautstärkenerhöhung eines durch eine

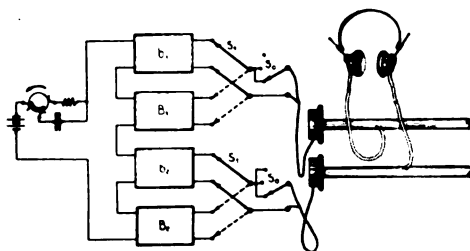
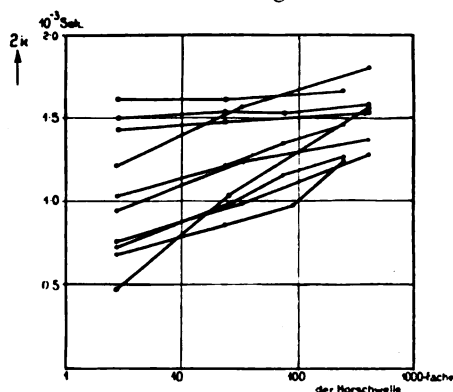


Fig. 5. Messung des Einflusses der Schallstärke auf die Bildrichtung.

Zeitdifferenz seitlich verschobenen Schallbildes beobachten nun die meisten Personen, daß sich die Ablenkung von der Mitte merklich verkleinert. Dies rührt davon her, daß mit zunehmender Lautstärke k zunimmt, so daß gemäß der von E. M. v. Hornbostel gefundenen Beziehung $\Delta t = k \sin \varphi$, in der φ die Ablenkung von der Mitte angibt, bei festgehaltener Zeitdifferenz sich eine geringere Ablenkung ergibt. Die entsprechende Änderung von k kann man daraus ermitteln, daß man für das stärkere Schallbild die Zeitdifferenz Δt solange vergrößert, bis die Ablenkung der des schwächeren Bildes gleichkommt, wobei sich dann die beiden k wie die entsprechenden Zeitdifferenzen verhalten.

Genauere Werte erhält man jedoch, wenn man bei unveränderter Lage der einen Röhre

Fig. 6. Die Abhängigkeit der Hornbostelschen Konstanten k von der Schallstärke.

die Verschiebung der anderen Röhre bestimmt, die notwendig ist, um von der einen Knickstelle der Schallbahn zu der anderen zu gelangen. In Fig. 6 ist die entsprechende Zeitdifferenz $2k$ für verschiedene Personen in Abhängigkeit von der

Schallstärke aufgetragen. Wie sich zeigt, ist die Abhängigkeit sehr verschieden, gemeinsam ist ihnen jedoch, daß sich k ungefähr proportional mit dem Logarithmus der Schallstärke bezogen auf die Hörschwelle verändert. Auch verändern sich die Werte mit der Zeit meist stark.

Auffallend ist bei einigen Beobachtern, daß sich k mit der Reizstärke fast gar nicht ändert. Es ist daher bei ihnen auch k von etwa vorher eingetretenen Reizungen unabhängig, so daß sich auch zeitlich eine auffallende Konstanz der Werte ergibt. Es liefern daher diese Beobachter die besten Werte bei Reihemessungen.

Die Schallstärkenabhängigkeit von k ist ein geeignetes Mittel um durch eine einfache Messung aus den vorhandenen Beobachtern die geeignetsten für Reihemessungen heraus zu suchen, die meist nach einiger Übung mit wenigen Messungen das leisten was sonst nur aus Mittelwerten einer größeren Meßreihe erhalten werden kann. Offenbar steht diese geringe Beeinflussbarkeit der Nerventätigkeit durch die Reizstärke in einem allgemeinen Zusammenhang mit den Eigenschaften des übrigen Nervensystems.

Kehren wir nun zu den Bahnen des Schallbildes zurück. Bewegt sich eine Schallquelle im Raume, so können wir mit geschlossenen Augen ganz genau angeben, wo sich die Schallquelle momentan befindet, wie weit entfernt sie ist, ob sie vorn oder rückwärts liegt usw. Werden nun die beiden Ohren nicht von den durch eine wirkliche Schallquelle erzeugten Schallwellen getroffen, sondern von den in der Meßanordnung hergestellten, so fallen eine Reihe von charakteristischen Merkmalen weg, die bei der Schallquelle im Raume die Entfernung, Lage usw. zum Bewußtsein brachten. Denn in der Meßanordnung kann nur die Größe der Schallstärke, ihr gegenseitiges Verhältnis in beiden Ohren und die Zeitdifferenz als veränderbare Eigenschaft der Schallgebung angesehen werden. Während nun die Entfernung der Schallquelle im Raum durch derzeit noch nicht bekannte Eigenschaften des Schallfeldes bestimmt wird, so ist sie in der Meßanordnung durch die Lautstärke eindeutig bestimmt. Je geringer die Lautstärke, um so größer die Entfernung des Schallbildes vom Kopf, wobei diese Entfernungsempfindung durchaus den Charakter eines eindeutigen Empfindens hat. Dagegen wird bei der Lautstärkengleichheit der beiderseitigen Reizungen durch die Zeitdifferenz der Schalleinwirkung wohl die seitliche Lage des Schallbildes, sowohl nach rechts wie nach links bestimmt, dagegen bleibt es unentschieden, ob sich das Schallbild vorn oder rückwärts befinden soll. Es ist daher zu erwarten, daß man willkürlich sich das Schallbild bald vorn oder rückwärts wird vorstellen können.

Bei den analogen optischen Erscheinungen ist es bekannt, daß beim Betrachten einer auf eine Ebene gezeichneten plastischen Figur, falls nicht durch besondere Schattierung oder Über-schneidungen ihre räumliche Anordnung gegeben ist, man meist die fehlende dritte Dimension nach Gutdünken als eine Erhöhung oder Vertiefung der Zeichnung auffassen kann. Betrachtet man z. B. die in Fig. 7 dargestellte

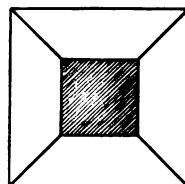


Fig. 7. Die optischen Inversionsmöglichkeiten.

abgestumpfte Pyramide, deren abgestumpfter Teil durch die schraffierte Fläche dargestellt ist. Je nach der Auffassung kann man sich vorstellen, daß die schraffierte Fläche oberhalb oder unterhalb der Zeichenebene liegt, so daß sich die Pyramide einmal nach oben oder nach unten zu-spitzt. Es ist jedoch auch noch eine dritte Auf-fassung möglich, bei der die Tiefen- oder Höhen-wirkung unberücksichtigt bleibt und die Figur als eben erscheint. Sie stellt dann einen weißen Rahmen dar, dessen Mitte schraffiert ist. Man bezeichnet diesen Übergang aus der einen in die andere Auffassung als optische Inversion.

Tatsächlich gibt es Personen, die das Wandern des Schallbildes nicht vorn, sondern hinten im Nacken beobachten, auch gelingt es meist das Schallbild willkürlich von rückwärts nach vorn oder umgekehrt springen zu lassen. In Fig. 8

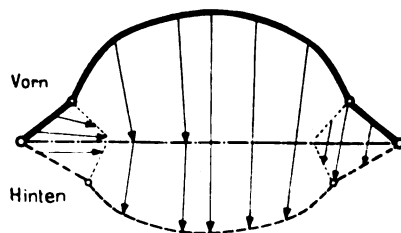


Fig. 8. Inversionsmöglichkeiten der Schallbildbahn.

ist die vordere und die hintere Schallbahn durch die stark ausgezogene und die gestrichelte Kurve dargestellt in der Form, wie sie etwa bei einer tausendmal größeren Schallstärke als die Hörschwelle im Mittelwert erhalten wird. Die hintere Schallbahn ist dabei bedeutend flacher wie die vordere, der beobachtete Abstand der beiden Knickstellen etwas kleiner, jedoch ist in der Ausdehnung und Bestimmtheit des Schallbildes kein Unterschied merkbar.

Sollte das Springen des Schallbildes von der einen zur anderen Bahn durchaus nicht gelingen,

so kann man folgendermaßen verfahren. Man stellt in über 5 m Entfernung rückwärts eine Schallquelle auf, z. B. ein Metronom. Man hört ihn dann ganz deutlich umschrieben hinten ertönen. Bringt man nun die beiden Hände gleichförmig derart an die beiden Ohren heran, daß sie gleichsam eine Vergrößerung der Ohrenmuschel darstellen, so erscheint der Schall plötzlich von vorn zu kommen, besonders wenn man die Ohrenmuschel und die Hände nach vorwärts wölbt. Mit der Zeit gelingt es, das Schallbild bei einer gewissen Stellung der Hände willkürlich nach vorn oder hinten springen zu lassen, ohne dabei die Hände zu bewegen. Vielen gelingt es auch ohne Gebrauch der Hände das Bild springen zu lassen, wobei sich die Entfernung des Bildes vom Kopfe nicht ändert. Dies spricht nur für die bekannte Erscheinung nach der beim Zusammensetzen mehrerer Komponenten einige unterdrückt oder willkürlich ergänzt werden können. In diesem Falle werden die kleinen Verzerrungen an der Ohrenmuschel, mit denen beim gewöhnlichen räumlichen Hören vorn und rückwärts unterschieden wird, unterdrückt.

Die Analogie zwischen optischer und akustischer Inversion erstreckt sich jedoch noch weiter. Denn geradeso, wie in der Optik es drei Inversionen gibt, von denen die eine um eine Dimension weniger besitzt, so sind auch beim Hören drei Schallbahnen vorhanden. Da die beiden ersten Bahnen ebene Kurven darstellen, so ist die dritte Bahn eine gerade Linie. Sie ist in der Fig. 8 durch die strich-punktierte Gerade dargestellt, die parallel der Ohrenachse in etwa 1 cm Abstand von ihr verläuft.

Um sie experimentell leicht aufzufinden, beobachtet man zunächst die Ohrenachse, indem man abwechselnd den einen und den anderen Fernhörer ertönen läßt. Hierauf läßt man das Schallbild aus einer extrem-seitlichen Lage langsam gegen die Mitte wandern, wobei man die Lage des Schallbildes in der Nähe der Ohrenachse erwartet. Hat man einmal diese Schallbahn beobachtet, so gelingt es leicht sie wiederholt aufzufinden.

Man kann nun von vorn auf die mittlere Bahn und von hier auf die hintere Bahn springen, wie es in Fig. 8 durch die eingezeichneten Pfeile angegeben ist. Dabei ist die Sprungrichtung von der vorderen zur hinteren Bahn oder zurück, etwas schwach geneigt, wobei die Neigung in der Nähe der Knickstellen ihr Maximum von etwa 15° als Durchschnittswert erreicht. Springt man zuerst auf die geradlinige Schallbahn, so wird die Neigung noch größer, indem sich das Bild der Mitte zu nähert und beim Weiterspringen sich wiederum entfernt. Diese Einknickung des Linienzuges nach innen wurde bei allen beobachtet, ausgenommen bei einem Beobachter.

Außer diesen drei Inversionsmöglichkeiten besteht noch eine, die sich jedoch nur auf das Gebiet $\Delta t = k$ bis $\Delta t = 2k$ bezieht. Vergrößert man nämlich von der Knickstelle beginnend die Zeitdifferenz, so wird in der Literatur oft angegeben, daß das Bild nicht nach außen, sondern nach dem Innern des Kopfes wandert. Beide Bahnen lassen sich invertieren, so daß das Bild, in einer der Ohrenachse fast parallelen Richtung, hin- und herspringt. Je weiter das Bild vom Knick entfernt ist, desto größer wird die Sprungweite. Beim Knick hört sie auf. Diese Inversion kann man sowohl auf der vorderen, wie auf der hinteren Schallbahn ausführen, nicht dagegen auf der geradlinigen mittleren Bahn, wo bei einer Vergrößerung der Zeitdifferenz sich das Schallbild stets vom Kopfe entfernt.

Im allgemeinen ist zu bemerken, daß die Inversion um so leichter gelingt, je größer der Unterschied zwischen den zu invertierenden Bildern ist. Da sich die Bilder nach Überschreiten der Knickstellen einander stark nähern und somit voneinander immer schlechter räumlich getrennt werden können, so wird die Inversion sehr schwer.

Sämtliche Bahnen liegen in einer Ebene. Das Springen des Schallbildes, besonders eines in der Mitte befindlichen, von der vorderen zur rückseitigen Bahn kann besonders gut dazu dienen, um die Neigung der Ebene der Schallbahnen zu bestimmen, indem man einen längeren Stab um eine der Ohrenachse parallele Achse drehbar macht und die Richtung des Stabes möglichst der Sprungrichtung gleich zu machen sucht, deren Neigung man am Stabe dann ablesen kann.

Für die Meßtechnik des Richtungshörens besitzt nun die geradlinige Schallbahn eine große Bedeutung. Will man nämlich die Beziehung zwischen Zeitdifferenz und Richtungsänderung bestimmen, so ist auf der vorderen Schallbahn eine genaue Festlegung der Hörrichtung sehr schwierig da man den Winkel bestimmen muß, den eine durch das Schallbild und den Mittelpunkt des Kopfes gehende Gerade mit der Mittelebene einschließt. Ist nun schon die Schätzung dieses Winkels oder ihre Ablesung, an einer um den Kopf angebrachten Skala, sehr schwer, so ist eine genaue Festlegung des Mittelpunktes auf den man die Richtungen beziehen kann noch schwieriger. Außerdem ist die Form der vorderen Schallbahn bei verschiedenen Personen sehr verschieden und ändert sich auch merklich mit der Schallstärke. Bei der geradlinigen Schallbahn jedoch sind diese Schwierigkeiten nicht vorhanden denn sie ist bei allen Beobachtern gleich, ihrer Form nach unabhängig von der Lautstärke und die geradlinigen Verschiebungen des Schallbildes können von den meisten Beobachtern, nach einiger Übung im Schätzen von Längen, recht genau bestimmt werden.

Um nun die einer Zeitdifferenz entsprechende Bildverschiebung auf der geradlinigen Bahn zu bestimmen, verwendet man zweckmäßig die Schaltung in Fig. 9. Sie besteht aus je zwei gleichartigen Röhrenpaaren, die unabhängig voneinander jede ein Schallbild erzeugen. Schaltet man S_1 ganz nach oben, so ertönt, wenn sich S_2 auf der zweituntersten Stufe befindet, das obere Röhrenpaar, an der zweiten Stufe das untere Röhrenpaar und auf der dritten die beiden

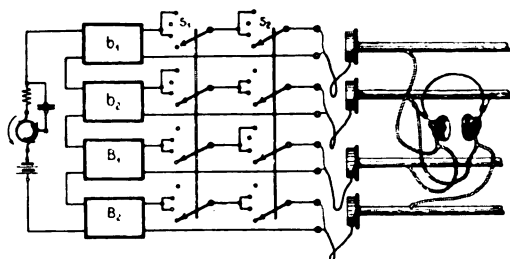


Fig. 9. Schaltung zur Beobachtung mit zwei Schallbildern.

Schallbilder zusammen. Durch die Eichleitungen b_1 und b_2 bzw. B_1 und B_2 kann durch Verstellen des Schalters S_2 auf den beiden obersten Stufen die Lautstärkengleichheit rechts und links für jedes Schallbild gesondert eingestellt werden. Außerdem stellt man B_1 , B_2 so ein, daß S_2 auf eine der beiden obersten Stufen gestellt, bei einer Verstellung von S_1 auf den beiden obersten Stufen keine Lautstärkenänderung entsteht, so daß die Lautstärke der beiden Schallbilder einander auch gleich wird. Die richtige Polung der Fernhörer ist ebenfalls nicht zu vergessen.

Nun stellt man das obere und untere Röhrensystem so ein, daß die beiden Schallbilder genau in der Mitte erscheinen, hierauf verschiebt man die unterste Röhre z. B. um einen gewissen Betrag Δt , so daß das untere Schallbild seitlich zu liegen kommt. Durch Umschalten von S_1 auf den beiden obersten Stufen, wobei sich S_2 auf der zweituntersten Stufe befindet, wird bald das eine, bald das andere Schallbild eingeschaltet, so daß man, an einem Maßstab verschiebbare, Marken sehr gut so einstellen kann, daß sie den gleichen Abstand besitzen wie die Sprungweite des Bildes. Zur Kontrolle der Genauigkeit mit der die Verschiebungen geschätzt werden, bestimmt man die Bildverschiebung von der Mitte bis zur Knickstelle, die stets gleich sein muß der Summe der Verschiebungen von der Mitte bis zu einem beliebigen Bildpunkt und von hier bis zur Knickstelle. Bei den Messungen der Bildverschiebungen ist es zweckmäßig, den Schalter S_1 automatisch in etwa je 5 Sek. umschalten zu lassen.

In Fig. 10 sind für mehrere Beobachter die Mittelwerte der den Zeitdifferenzen entsprechenden Bildverschiebungen eingetragen. Die Zeit-

differenzen wurden dabei auf die mittlere Zeitdifferenz der Knickstelle von $\Delta t = 15$ cm bezogen. Es besteht eine ausgesprochene Proportionalität zwischen den beiden Größen, die auch in dem Gebiet außerhalb der beiden Knickstellen erhalten bleibt. Nur ist für dieses Gebiet der Proportionalitätsfaktor ein anderer. Auch pflegt der Proportionalitätsfaktor rechts und links nicht der gleiche zu sein, so daß man beide Seiten gesondert behandeln muß und Bildverschiebungen von der einen auf die andere Seite möglichst meidet. Die Schallstärke des verwendeten Knalles war dabei das Hundertfache der Hörschwelle.

Die Proportionalität kann man auch dadurch erweisen, daß man die eine Röhre aus der Mittelstellung um einen gewissen Betrag verschiebt, sich die entsprechende Sprungweite merkt und nun die Röhre so einzustellen sucht, daß die Sprungweite bei der Verschiebung aus der Mitte die Hälfte beträgt. Es ist dann die Röhrenverschiebung auch halb so groß.

Da die Verschiebung im Gebiet außerhalb der beiden Knickstellen proportional der Zeitdifferenz ist, so läßt sich eine der Hornbostel-Wertheimerschen Konstante k analoge Konstante h für dieses Gebiet angeben. Ihr Größenverhältnis zu k bestimmt man dadurch, daß man

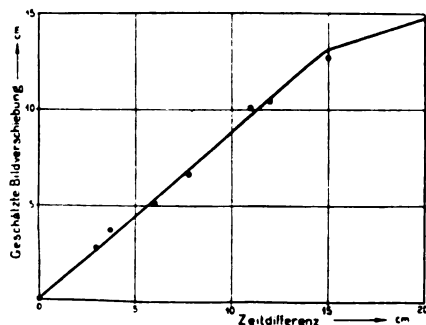


Fig. 10. Die geschätzte Bildverschiebung auf der geradlinigen Schallbahn ist der Zeitdifferenz proportional.

die Bildverschiebung von der Knickstelle bis zur extrem-seitlichen Lage vergleicht, mit der Verschiebung von der Mitte bis zur Knickstelle. Für das Hundertfache der Hörschwelle ergab sich im Mittel

$$h = 0,35 k.$$

Einige Einzelwerte verschiedener Beobachter sind in der Tabelle II enthalten.

Tabelle II.

$h/k =$	0,318
	0,385
	0,435
	0,267
	0,365
	0,310

Bei größeren Schallstärken wird die Bestimmung ungenau, da das Schallbild verschwommen ist und die Verschiebungen nicht mehr genau abgeschätzt werden können. Zur Kontrolle der gemessenen Verschiebungen mißt man auch die Verschiebung von der Mitte bis zur extrem seitlichen Lage, die gleich der Summe von h und k sein muß.

Die Schaltung in Fig. 9 kann man gleichzeitig benutzen um die Zeitdifferenz der extrem-seitlichen Lage genau zu bestimmen. Man stellt hierzu die beiden Röhrensysteme bei Lautstärkengleichheit auf eine übermäßig große Zeitdifferenz $\Delta t > 2k$ ein und verkleinert die Zeitdifferenz des einen Röhrensystems bis zu jenem Wert wo bei einem Umschalten von S_1 gerade noch keine Bildverschiebung beobachtet werden kann. Voraussetzung ist jedoch, daß die Klangfarbe aller vier verwendeten Fernhörer vollkommen gleich ist. Nach dieser Methode bestätigen alle Beobachter, daß die extrem-seitliche Lage bei $\Delta t = 2k$ erreicht wird.

Um ein Bild von den Maßen der vorderen Schallbahn bei verschiedenen Beobachtern zu erhalten, wählt man die Lautstärke so, daß das Schallbild vorn außerhalb dem Kopfe in unmittelbarer Nähe der Stirnhaut liegt. Um ihre Entfernung von der Haut zu ermitteln, legt man einen kleinen Maßstab senkrecht auf die Kopfoberfläche und sucht durch Verschieben des Daumens längst des Maßstabes die Entfernung zu schätzen. Für kleine Entfernungen gelingt dies ziemlich gut.

Um die Entfernung der seitlichen Punkte vom Kopfe zu erhalten, stellt man sich zunächst eine Drahtform her, die sich überall an den Kopf anschmiegt und in der Schallbahnebene liegt. Hierauf stellt man unter Beibehaltung der Lautstärke eine gewisse Zeitdifferenz her, bringt den Maßstab längst der Drahtform an die Stelle, von wo das Bild ertönt und bestimmt wie oben die Entfernung von der Drahtform. Sind für verschiedene Punkte der Drahtform die senkrechten Entfernungen des Schallbildes bekannt, so zeichnet man die Drahtform auf, wie in Fig. 11 durch die stark ausgezogene Kurve geschehen ist und trägt dazu die beobachteten senkrechten Entfernungen des Schallbildes auf, deren Endpunkte schließlich miteinander verbunden die Form der Schallbahn in ziemlich gut reproduzierbarer Weise darstellen, wobei die Ohrenachse durch die beiden Fernhörer angegeben ist.

Es zeigt sich, daß die beiden eingezeichneten Schallbahnen, die innerste und äußerste der erhaltenen, im Mittelwert durch einen Halbkreis ersetzt werden können, dessen Mittelpunkt M etwa im Kopfmittelpunkt liegt. Da es sich weiter zeigte, daß die Sprungrichtung von der geradlinigen mittleren Bahn nach vorne fast senkrecht erfolgt und außerdem sich das Schallbild auf der

Geraden proportional der Zeitdifferenz verschiebt, so folgt, daß näherungsweise zwischen der Richtungsänderung φ und der Zeitdifferenz Δt die von Hornbostel aufgestellte Beziehung besteht, $\Delta t = k \sin \varphi$, wobei k die Zeitdifferenz für die Knickstelle angibt.

Eine Kontrolle der erhaltenen Schallbahn ergibt sich, wenn man für eine gegebene Stelle der Drahtform durch kleines Ändern der Zeitdifferenz die Richtung zu ermitteln sucht, in der sich das Schallbild an jener Stelle bewegt. Es

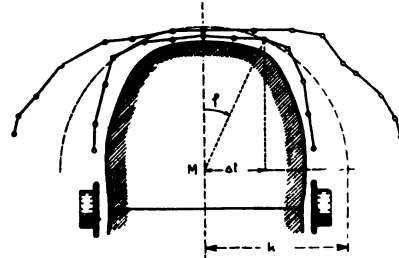


Fig. 11. Form der vorderen Schallbahn für verschiedene Beobachter und ihre näherungsweise Darstellung durch einen Halbkreis.

gelingt oft gut, etwa einen horizontal drehbaren Stab der Bewegungsrichtung parallel zu machen. Mißt man dessen Richtung aus, so muß sie mit der Richtung der Tangente der Schallbahn übereinstimmen. Exakte Werte ergeben sich nur bei möglichst kleinen Verschiebungen der Röhre.

Bei diesen Beobachtungen ist besonders darauf zu achten, daß die Lautstärke in beiden Ohren gleich groß ist, da sonst eine unsymmetrische Verzerrung der Schallbahn eintritt.

Der Mittelpunkt des Halbkreises, der die vordere Schallbahn ersetzt, stimmt ziemlich gut

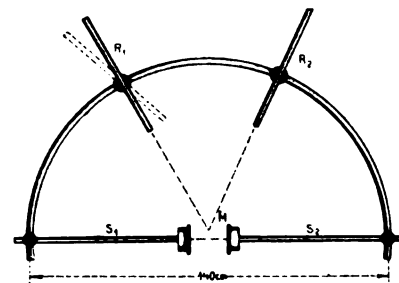


Fig. 12. Vorrichtung um den gefühlsmäßigen Mittelpunkt des Kopfes zu ermitteln.

mit dem allgemeinen empfindungsmäßigen Mittelpunkt des Kopfes überein. Um die Lage des letzteren in bezug auf die Ohrenachse zu bestimmen, dient die Anordnung in Fig. 12. Mittels der beiden Stangen S_1 und S_2 wird der Kopf so befestigt, daß die Ohrenachse in die Richtung der Stangen fällt. Die Röhren R_1 und R_2 sind um vertikale Achsen in einer Ebene drehbar, die um etwa 10 cm unterhalb der Ohrenachse liegt, so daß ihre

Richtungen gut übersehen werden können. Nun dreht man die Röhren solange hin und her, bis man beim Draufsehen das Empfinden hat, daß sie gerade durch die Mitte des Kopfes gehen, was eine gut definierte Empfindung darstellt. Hierauf verlängert man die Röhren, durch Einschieben eines passenden Stabes bis zu ihrem Schnittpunkt, der wie die Messungen zeigen, im Durchschnitt um 4,5 cm vor der Ohrenachse liegt, was mit einer Genauigkeit von 1,0 cm eingestellt wird.

Bei dieser gefühlsmäßigen Ausmessung des Mittelpunktes spielt der Sehraum die Hauptrolle, dessen Mittelpunkt somit mit dem Mittelpunkt des Halbkreises bei mittleren Schallstärken fast zusammenfällt. Jedoch stellt der Mittelpunkt des Halbkreises nicht den Mittelpunkt des Hör-raumes dar, sonst müßte man einen einohrigen Schall, dessen Schallbild einige Zentimeter innerhalb des Kopfes auf der Ohrenachse liegt, bereits als einen von rückwärts kommenden Schall auffassen, was nicht eintritt. Dafür spricht auch, daß beim Springen des Schallbildes von der vorderen auf die rückseitige Bahn, die Richtungsablenkung des Schallbildes aus der Mittelebene zunimmt, was, wie die Fig. 13 zeigt, durch

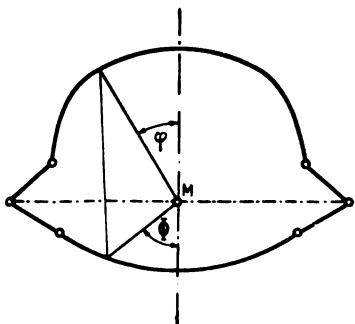


Fig. 13. Den korrespondierenden Schallbildern auf der vorderen und hinteren Schallbahn entsprechen verschiedene Richtungsablenkungen von der Mitte.

die geringere Entfernung der hinteren Schallbahn von der Ohrenachse bedingt ist, auf der der Mittelpunkt des Hör-raumes zu liegen scheint.

Durch diese Abweichung des Hör-raummittelpunktes von dem Mittelpunkt M in Fig. 11, durch die großen persönlichen Abweichungen der Schallbahn von der Kreisform entstehen Richtungsfehlweisungen, indem die beobachtete Ablenkung φ nicht mehr der Gleichung $\Delta t = k \sin \varphi$ genügt. Doch ist der so entstehende Unterschied zwischen der wirklichen Einfallsebene der Schallwellen und der beobachteten klein gegenüber der dadurch entstehenden, daß k in Schallweglängen ausgedrückt von dem Ohrenabstand l abweicht.

Es ist vielleicht eine Vorsehung der Natur, daß für den im Leben wichtigsten Schallstärkebereich, ungefähr das Hundertfache der Hörschwelle, k im Mittelwert ziemlich gut den Wert des Ohren-

abstandes von etwa 20 cm trifft. Doch sind gelegentlich die Abweichungen groß, denn es ergab sich als minimaler Wert bei geringen Schallstärken $k = 5,0$ cm, während als Maximalwert $k = 37$ cm erhalten wurde.

Durch welche Faktoren diese Fehlweisungen des Zeitdifferenzhörens beim Richtungshören im Raume zum Teil korrigiert werden, müssen erst spätere Untersuchungen zeigen. Zum Teil sind sie jedoch auch tatsächlich vorhanden.

Verwendet man an Stelle eines Knalles einen Dauerton, so verlieren die Richtungserscheinungen bedeutend an Bestimmtheit, ohne sich in ihrem Charakter zu ändern, solange die Wellenlänge des Tones größer ist als $2k$, $\lambda > 2k$. Bei zwei Wellenzügen gleicher Frequenz, wie sie beim Richtungshören eines Dauertones die beiden Ohren treffen, ist die gegenseitige maximale Verschiebung erreicht bei $\Delta t = \frac{\lambda}{2}$, da eine weitere

Verschiebung gleichwertig ist mit einer kleineren Verschiebung entgegengesetzter Richtung, während eine Verschiebung um λ nicht als solche festgestellt werden kann, da sie in den gegenseitigen zeitlichen Verhältnissen der beiden Wellenzüge keine Veränderung bewirkt.

Ist nun $\frac{\lambda}{2} < k$, so genügt die maximal herstellbare Zeitverschiebung nicht, um das Schallbild in die Knickstellen zu verschieben, so daß nur die Bildpunkte in dem mittleren Teilen der Schallbahnen beobachtet werden können. Die Tatsache, daß bei einer Tonfrequenz, für die $\frac{\lambda}{2} = k$, gerade

noch die Knickstellen erreicht werden können, wie von E. M. v. Hornbostel gezeigt wurde, ist für die Theorie des Hörens von Wichtigkeit. Denn sie zeigt, daß die Erregungswellen, die an der Vereinigungsstelle der beiden Hörbahnen sich treffen, die gleiche Periodenzahl der Schwingungen aufweisen wie der Ton. Eigentlich würde man erwarten, daß die Erregungswelle die doppelte Periodenzahl besitzt wie der Ton, so daß sich bereits bei einer Zeitverschiebung von $\frac{\lambda}{2}$ die Zustände wiederholen und die maximale seitliche Lage bei einer Verschiebung von $\Delta t = \frac{\lambda}{4}$ erreicht wird.

Denn vom Drucksinn der Haut ist bekannt, daß sich Druck und Zug nicht unterscheiden lassen wenn man dafür sorgt, daß in beiden Fällen die gleichen Nerven erregt werden. Gewöhnlich kann man sie nur dadurch trennen, daß beim Druck die unmittelbar unter der Druckstelle befindlichen Nerven erregt werden, während beim Ziehen der Haut ein größeres Gebiet jedoch weniger stark beansprucht wird.

Auch bei der elektrischen Erregung der Hautnerven empfindet man stets einen Druck und nie einen Zug gleichgültig, wie der Gleichstrom gepolt ist. Es ist somit die Erregung der Nerven beim Druck und Zug gleichartig. Aus der Theorie der Nervenirregung ist dies auch zu erwarten¹⁾, denn bei der Gleichartigkeit der einzelnen Nervenzellen sind wohl die Eigenschaften der halbdurchlässigen Wand auf allen Seiten der Zelle gleich, so daß eine Erhöhung der Konzentration auf der einen oder anderen Seite, worinnen sich die Zug- von der Druckwirkung unterscheidet, immer nur die gleiche Erregung geben kann.

Auch beim Richtungshören eines scharfen Knalles zeigt es sich, daß das Umpolen des einen Fernhörer keine wesentliche Änderung der Richtungserscheinungen bewirkt. Bei einigen Beobachtern konnte überhaupt kein Unterschied wahrgenommen werden, während bei anderen das Bild breiter und verschwommener wurde. Die Knickpunkte der Schallbahn konnten jedoch in beiden Fällen in gleicher Weise bestimmt werden. Beim Umpolen tritt eine Verschiebung des Mittelpunktes ein, die bei den verschiedenen Personen nach Richtung und Größe verschieden ist und wahrscheinlich zum größten Teil von der Gehörknöchelkette herrührt, die bei einem Druck und Zug vielleicht nicht ganz gleichartig funktioniert.

Die alte Annahme, daß die Hörnerven beim Schwingen der Basilarmembran während jeder Periode nur einmal gereizt werden, nämlich dann, wenn die Hörhaare gegen die Membrana tectoria stoßen, kann nicht als gesichert gelten, da die Nervenenden derart mit elastischen Zellgewebe und der sehr zähen Flüssigkeit im Ductus cochlearis umgeben sind, daß bei den Schwingungen der Basilarmembran jedenfalls Zug- und Druckwirkungen entstehen, besonders dann, wenn die Membrana tectoria mit den die Nervenenden umgebenden Zellen verwachsen sein sollten.

Wegen der Gleichartigkeit der Erregung bei Zug und Druck erreicht daher die Erregung während jeder Periode zweimal ein Maximum, so daß eine Verdoppelung der Periodenzahl eintritt. Vermieden wird diese Frequenzverdopplung wenn neben den Druckschwankungen noch ein Dauerdruck wirkt, der im Takte der Druckschwankungen verkleinert und vergrößert wird. Es ist gut möglich, daß durch den Druck des Flüssigkeitswirbels der Dauerdruck entsteht, der mit dem Aufhören der Toneinwirkung auch verschwindet, so daß damit keine zurückbleibende Erregung verbunden ist.

Bei einem eingeschwungenen Ton schwingt die Basilarmembran an jeder Stelle wegen den

Resonanzerscheinungen in einer anderen Phase, doch ist dies für die Richtungserscheinungen bedeutungslos, da sich von beiden Seiten nur die entsprechenden Nerven vereinigen, so daß stets gleichphasige Erregungen aufeinander wirken.
(Schluß folgt.)

Über die Koagulation von Wolken und Nebel.

Von E. Frankenberger.

In einer vorangehenden Arbeit von Wigand und Frankenberger, „Über Beständigkeit und Koagulation von Nebel und Wolken“¹⁾ wurde gezeigt, welche Bedeutung eine gleichnamige elektrische Ladung der Tropfen in Wolken und Nebel für deren Beständigkeit, bzw. für die Bildung von Niederschlag hat. Es wurde berechnet und durch Messungen im Nebel bestätigt, daß eine bestimmte Ladung, deren Größe vom Strömungszustand der Luft und von der Größe der Tropfen abhängt, durch elektrostatische Abstoßung das Zusammenfließen von Tropfen und damit die Bildung von Niederschlag verhindern kann (Grenzladung). Weiter wurden die Gesetze der Koagulation kolloidaler Lösungen auf ungeladene Wolken angewendet. Es ergab sich, daß nur turbulenter Strömungszustand die Bildung ergiebiger Niederschläge bewirken kann.

In dieser Arbeit soll nun der Einfluß kleiner elektrischer Ladungen der Tropfen auf die Koagulationsgeschwindigkeit und die Bedeutung der Koagulation für das Verschwinden von Wolken untersucht werden. Weiter wird berechnet, wie schnell sich stationäre Zustände in Wolken ausbilden können.

1. Der Einfluß kleiner gleichnamiger elektrischer Tropfenladungen auf die Koagulationsgeschwindigkeit.

Tropfenladungen, die kleiner als die Grenzladung sind, können einen Teil der Zusammenstöße verhindern, weil bei manchen Zusammenstößen die vereinigende Kraft der Strömungsstruktur, deren Größe ja von der Orientierung der Stoßrichtung zur Verbindungslinie der Tropfenmittelpunkte abhängt, von der abstoßenden Kraft der Ladung kompensiert werden kann. Da alle möglichen Orientierungen gleich wahrscheinlich sind, wird für eine bestimmte kleine gleichnamige Ladung der Tropfen auch ein bestimmter Bruchteil aller Zusammenstöße unwirksam. Das Verhältnis der Anzahl der Zusammenstöße in einer ungeladenen Wolke zu der

¹⁾ Physik. Zeitschr. 30, 740, 1929.

¹⁾ A. Wigand u. E. Frankenberger, Physik. Zeitschr. 31, 204, 1930.

Anzahl der Zusammenstöße in einer schwach geladenen Wolke ist auch das Verhältnis der Koagulationsgeschwindigkeiten, das hier untersucht werden soll.

M. v. Smoluchowski¹⁾ hat die Anzahl der Zusammenstöße kolloidal gelöster Teilchen berechnet. Er dachte sich das Medium, in dem sich Teilchen mit dem Radius r befinden, in Lamellen zerschnitten und zwar so, daß die Ebenen der Lamellen parallel zur Strömung und senkrecht zum maximalen Geschwindigkeitsgefälle verlaufen. Denkt man sich um den Mittelpunkt eines Teilchens eine Kugel mit dem Wirkungsradius als Halbmesser, so bildet ihre Projektion auf eine Ebene senkrecht zur Strömung den Wirkungsquerschnitt (Fig. 1). An

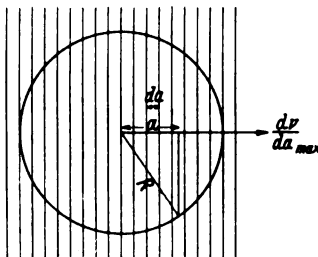


Fig. 1.

diesem Querschnitt sind die Lamellen mit den Flächen $2 \cdot \sqrt{R^2 - a^2} da$ beteiligt, wenn da die Dicke der Lamellen, a der Abstand der Lamellen vom Mittelpunkt des Teilchens und $R = 2r$ der Wirkungsradius ist. Bei ungeladenen Teilchen findet ein Zusammenstoß dann statt, wenn der Mittelpunkt eines anderen Teilchens den Wirkungsquerschnitt durchstößt. Die mittlere Anzahl der Teilchen, die von einer Lamelle durch den Wirkungsquerschnitt transportiert werden, ist

$$2 \cdot \sqrt{R^2 - a^2} \cdot da \cdot \frac{dv}{da} \cdot a \cdot v.$$

Dabei ist

$$2 \cdot \sqrt{R^2 - a^2} \cdot da$$

der zum Wirkungsquerschnitt gehörige Teil der Lamelle, $\frac{dv}{da}$ das Geschwindigkeitsgefälle der Strömung, also $\frac{dv}{da} \cdot a$ die Geschwindigkeit der Lamelle relativ zum Mittelpunkt der Kugel, also auch relativ zum Wirkungsquerschnitt und v die Anzahl der Teilchen im cm^3 . Um die mittlere Zahl der pro Zeiteinheit erfolgenden Durchstöße des gesamten Wirkungsquerschnittes zu erhalten, muß man über alle Lamellen integrieren. Dabei teilt man am besten den kreisförmigen Wirkungsquerschnitt in zwei Halbkreise. Denn, weil der Mittelpunkt des Wirkungsquerschnittes von der Strömung mitgeführt wird, wird

1) M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. **17**, 593, 1916; Zeitschr. f. phys. Chemie **92**, 129, 1918.

bei Bestehen eines Geschwindigkeitsgefälles die Strömung in der einen Hälfte vorseilen, in der anderen zurückbleiben. Da die Wahrscheinlichkeit der Durchstöße für beide Hälften gleich groß ist, ergibt sich die Gesamtzahl der Durchstöße des ganzen Querschnittes zu

$$2 \cdot \int_{a=0}^{a=R} 2 \cdot \sqrt{R^2 - a^2} \cdot \frac{dv}{da} \cdot a \cdot v \cdot da = \frac{4}{3} R^3 \cdot v \cdot \frac{dv}{da}.$$

Bei gleichnamiger Ladung der Teilchen treten nun Kräfte auf, welche das Durchstoßen der Wirkungskugel verhindern können. In Fig. 2 ist die

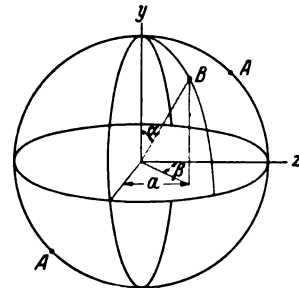


Fig. 2.

Wirkungskugel gezeichnet. Die z -Achse ist die Richtung des maximalen Geschwindigkeitsgefälles, die y -Achse die Richtung der Strömung. In der vorangehenden Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß am Punkt A , der zu dem Lamellenabstand $a = r\sqrt{2}$ gehört, die vereinigende Kraft der Strömung ihren größten Wert hat, der von der elektrostatischen abstoßenden Kraft der Grenzladung kompensiert wird, wenn der Nebel beständig ist. Die vereinigende Kraft wurde für die zy -Ebene zu

$$6\pi\eta \frac{dv}{da} \cdot \frac{a}{2} \cdot \sqrt{4r^2 - a^2}$$

und ihr Maximalwert im Punkte A zu

$$6\pi\eta \cdot \frac{dv}{da} \cdot r^2$$

gefunden, wobei η die Viskosität der Luft ist. Ist die Ladung der Tropfen kleiner als die Grenzladung, so wird die Vereinigung erfolgen, wenn ein Teilchen den Punkt A durchstößt. Da nun aber die vereinigende Kraft bei Entfernung vom Punkt A abnimmt, weil entweder die Relativgeschwindigkeit der Teilchen oder der zentral gerichtete Anteil der Strömungskraft kleiner wird, gibt es um den Punkt A nur ein beschränktes Gebiet, in dem bei Tropfenladungen, die kleiner als die Grenzladung sind, eine Vereinigung stattfinden kann. Die allgemeine Form für die vereinigende Kraft P des Strömungsgefälles, die auftritt, wenn ein Teilchenmittelpunkt die Wir-

1) A. Wigand u. E. Frankenberger, l.c. S. 209.

kugelskugel berührt, ist nämlich:

$$P = 6\pi\eta \frac{dv}{da} \cdot \frac{a}{2} \cdot \sqrt{4r^2 - \frac{a^2}{\cos^2 \beta}},$$

wobei β das Azimut des Berührungspunktes B bedeutet (Fig. 2). Die Grenze des Gebietes, in dem eine Vereinigung der Teilchen stattfinden kann, ist dadurch bestimmt, daß diese Kraft P gleich der bei Berührung auftretenden abstoßenden Kraft der elektrischen Teilchenladung ist. Für die Grenzladung geht das Gebiet in den Punkt A über. Da die Strömung relativ zum Mittelpunkt sowohl nach $+z$ wie auch nach $-z$ wächst, gibt es auf der Kugel zwei Punkte A und zwei Wirkungsgebiete.

Die Anzahl der Durchstoßungen pro Zeiteinheit, welche der Koagulationsgeschwindigkeit proportional ist, erhält man, indem man auszählt, wieviel Teilchen von den Lamellen durch die Gebiete der überwiegenden vereinigenden Kraft (die Wirkungsgebiete) hindurchgeführt werden; sie ist:

$$2 \cdot \int F(a) \cdot a \cdot v \cdot \frac{dv}{da} \cdot da,$$

wobei $F(a)$ der Querschnitt einer Lamelle ist, der in das Wirkungsgebiet fällt. Die Integration wurde graphisch ausgeführt und zwar für die Ladungen: 0,5, 0,75 und 0,93 der Grenzladung. Dazu wurde zunächst die Grenze des Wirkungsgebietes bestimmt. Da bei halber Grenzladung die abstoßende elektrostatische Kraft nur ein Viertel der Kraft der Grenzladung ist, kann nur der vierte Teil der maximalen vereinigenden Kraft kompensiert werden. Die Gleichung der Grenze ist also bei halber Grenzladung

$$\left(6\pi\eta \frac{dv}{da}\right) \cdot \frac{a}{2} \sqrt{4r^2 - \frac{a^2}{\cos^2 \beta}} = \frac{1}{4} \cdot \left(6\pi\eta \frac{dv}{da}\right) \cdot r^2;$$

entsprechend bei 0,75 der Grenzladung

$$\frac{a}{2} \cdot \sqrt{4r^2 - \frac{a^2}{\cos^2 \beta}} = \frac{9}{16} r^2;$$

und bei 0,93 der Grenzladung

$$\frac{a}{2} \cdot \sqrt{4r^2 - \frac{a^2}{\cos^2 \beta}} = 0,87 r^2.$$

In Fig. 3 sind die nierenförmigen Gebiete die Wirkungsquerschnitte für diese drei Fälle, wenn der Halbkreis den Wirkungsquerschnitt

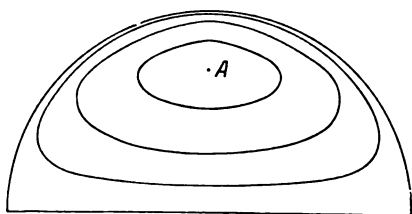


Fig. 3.

für ungeladene Teilchen darstellt. Das Verhältnis

$$x = \frac{2 \int F(a) \cdot a \cdot da}{\frac{4}{3} R^3},$$

d. i. das Verhältnis der Anzahl der Durchstoßungen des Wirkungsgebietes bei Ladung der Teilchen zu der Anzahl der Durchstoßungen ohne Ladung, wurde nun graphisch ermittelt und in Tab. I eingetragen. x ist ein Maß für die Verzögerung der Koagulationsgeschwindigkeit.

Besser noch als aus der Tab. I erkennt man aus der Fig. 4, daß erst Ladungen, welche der

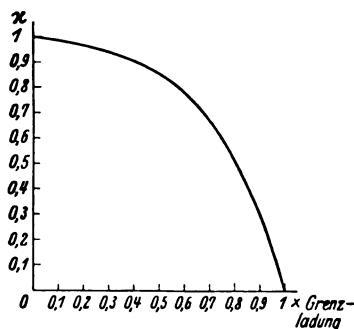


Fig. 4.

Grenzladung nahe kommen, die Koagulationsgeschwindigkeit in stärkerem Maße beeinflussen. Wolken, deren Tropfen relativ zur Grenzladung nur schwach geladen sind, werden also nahezu die gleiche Regenmenge pro sec liefern wie ungeladene Wolken. Die starke Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit in der Nähe der Grenzladung, dem isoelektrischen Punkt, ist ja von den meisten Hydrosolen her bereits bekannt.

Tabelle I.

Ladung	Koagul.-Geschwindigkeit _{geladen}
Grenzladung	Koagul.-Geschwindigkeit _{ungeladen}
0	1
0,5	0,86
0,75	0,62
0,93	0,23
1	0

2. Die Bedeutung der Koagulation für das Verschwinden von Wolken.

A. Defant¹⁾ fand, daß die Gewichte der meisten Regentropfen zueinander im Verhältnis 1:2:4:8 usw. stehen. Die gleichen Gewichtsverhältnisse fand H. Köhler²⁾ an den kleinen Tropfen von Wolken und Nebel. Es wurde des-

1) A. Defant, Met. Zeitschr. **22**, 321, 1905.

2) H. Köhler, Met. Zeitschr. **41**, 136, 1925.

halb bisher von uns angenommen, daß bei der Koagulation nur, oder doch vorwiegend gleichgroße Tropfen zusammenfließen. Wie in der Atmosphäre Kondensation und Koagulation gleichzeitig stattfinden können, ohne daß die Köhlerschen Tropfengruppen verwischt werden, ist noch völlig unklar. Es soll nun gezeigt werden, daß eine solche Koagulation gleichgroßer Tropfen wohl ergiebige Niederschläge liefern, nicht aber das völlige Verschwinden von Wolken in wenigen Stunden bewirken kann.

Nach der Theorie der Koagulation gleichgroßer Tropfen, zu der man durch die Köhlerschen Meßresultate geführt wird, hat man sich eine Wolkenpartie zunächst aus lauter gleichgroßen Primärtropfen bestehend vorzustellen. Diese Tropfen fließen dann gemäß der Smoluchowskischen¹⁾ Formel

$$\frac{dv_1}{dt} = 2 \cdot \frac{4}{3} R_1^3 \cdot v_1^2 \cdot \frac{dv}{da}$$

zu Sekundärtropfen zusammen, welche mit der 1,6-fachen Geschwindigkeit der Primärtropfen fallen. In der Formel bedeutet v_1 die Anzahl der Primärtropfen in der Volumeneinheit, R_1 den Wirkungsradius ($R_1 = 2r_1$) und $\frac{dv}{da}$ das Geschwindigkeitsgefälle der Luftströmung. Der Faktor 2 in der Smoluchowskischen Formel zeigt an, daß pro Zusammenstoß zwei Primärtropfen ausscheiden. Mit der Zunahme der Sekundärtropfen wächst dann gemäß der Formel

$$-\frac{dv_2}{dt} = 2 \cdot \frac{4}{3} R_2^3 \cdot v_2^2 \cdot \frac{dv}{da}$$

das Zusammenfließen der Sekundärtropfen zu Tertiärtropfen, welche dann etwa 2,5mal so schnell fallen wie die Primärtropfen. Der Index 2 bedeutet, daß die Größen der Formel für die Sekundärtropfen gelten.

Um nun die untergeordnete Bedeutung der Koagulation für das Verschwinden von Wolken zu erkennen, genügt es, die Koagulation der Primärtropfen zu Sekundärtropfen zu betrachten; denn selbst wenn wir annehmen, daß die Sekundärtropfen sofort nach ihrer Entstehung aus der Wolke herausfallen, würde doch zum Verschwinden der Wolke, selbst wenn keine Neubildung vorhanden ist, eine unwahrscheinlich lange Zeit gebraucht. Aus der Proportionalität von $\frac{dN_1}{dt}$ mit N^2 folgt unmittelbar, daß bei geringer Tropfenzahl die Koagulation nur langsam fortschreitet.

Zur Berechnung der Koagulationszeiten wollen wir die beiden Variablen R und N durch den spezifischen Wassergehalt ausdrücken.

1) M. v. Smoluchowski, l. c.

$$\text{Es ist} \quad -\frac{dv_1}{dt} = \frac{8}{3} R_1^3 v_1^2 \frac{dv}{da} \quad \text{und}$$

$$\text{weil } R_1 = 2r_1 \text{ ist,} \quad -\frac{dv_1}{dt} = \frac{64}{3} r_1^3 v_1^2 \frac{dv}{da}.$$

$$\text{Weil nun } v_1 \cdot \frac{4}{3} \pi r_1^3 = w_1, \text{ ist}$$

$$-\frac{dv_1}{dt} = \frac{16}{\pi} w_1 v_1 \frac{dv}{da} \quad \text{und}$$

$$\text{weil } \frac{4}{3} \pi r_1^3 \frac{dv_1}{dt} = \frac{dw_1}{dt},$$

$$-\frac{dw_1}{dt} = \frac{16}{\pi} w_1^2 \cdot \frac{dv}{da}.$$

Während für die Beständigkeit als Grenzproblem das maximale Geschwindigkeitsgefälle $\left(\frac{dv}{da}\right)_{\max}$ maßgebend ist, hängt die Koagulationsgeschwindigkeit vom mittleren Geschwindigkeitsgefälle $\frac{dv}{da}$ ab. Dies kann aus den Registrierungen von Moltchanoff¹⁾ entnommen werden. Eine Ausmessung der beiden am 12. April 1929 in 110 und 190 m Höhe gewonnenen Registrierungen ergibt die Mittelwerte des Geschwindigkeitsgefälles von 2,7 m/sec. Beide Male betrug die mittlere Windgeschwindigkeit etwa 10 m/sec. Obgleich auch die anderen Registrierungen Moltchanoffs bei gleichen Windstärken erhalten wurden, ist bei ihnen der Mittelwert des Geschwindigkeitsgefälles wesentlich kleiner. Die früher gemachte Annahme, daß das Geschwindigkeitsgefälle mit der Windstärke proportional sei, ist daher nicht richtig.

Da hier gezeigt werden soll, daß die Koagulation zur Auflösung von Wolken nicht hinreicht, wird mit dem für die Koagulation günstigsten Falle, nämlich mit dem größten bisher gefundenen Mittelwert des Geschwindigkeitsgefälles von 2,7 1/sec gerechnet.

Die Koagulationsgeschwindigkeit ist dann

$$\frac{dw_1}{dt} = -\frac{16}{\pi} \cdot 2,7 \cdot w_1^2.$$

Integriert man diese Gleichung, so erhält man für das ausgeschiedene Wasser

$$w - w_1 = 13,7 \cdot w \cdot w_1 T,$$

worin w der Wassergehalt der Primärtropfen zu Beginn der Koagulation, und T die Dauer des Regens ist. Wir wollen mit einem Anfangswassergehalt $w = 4 \text{ g/m}^3$ rechnen; denn dann würde bei einem „stationären“ Regen, in welchem das aus der Wolke fallende Wasser gerade durch Kondensation ersetzt wird, der normale Niederschlag von etwa 0,7 mm pro Stunde fallen.

Auf Seite 214 der vorangehenden Arbeit²⁾ wurde die mittlere Zeit, welche zum Verschwinden

1) P. Moltchanoff, Beitr. u. Phys. d. fr. Atm. 16, 152, 1930.

2) A. Wigand u. E. Frankenberger.

eines Tropfens benötigt wird, einerseits nach der Koagulationsformel von Smoluchowski für einen Wassergehalt von 8 g/m^3 und andererseits aus den am Boden bei gleichförmigen Regen gemessenen stündlichen Niederschlagsmengen, der mittleren Dicke von Regenwolken und der Größe der Primärtropfen berechnet, wobei sich gute Übereinstimmung ergab. Dabei ist der Fehler unterlaufen, daß die Zahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit gleich der Zahl der pro sec verschwindenden Primärtropfen gesetzt wurde. In Wirklichkeit verschwinden aber pro Zusammenstoß zwei Primärtropfen. Bei einem Wassergehalt von 8 g/m^3 verschwindet also ein Primärtropfen vom Radius $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ nicht alle acht, sondern alle vier Minuten.

Da bei Landregen aus dem cm^3 einer Wolke in der Sekunde etwa $2,2 \cdot 10^{-10} \text{ g}$ ausfallen, verschwindet also im Mittel ein Tropfen vom Radius $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ alle 520 sec, weil der Niederschlag, der in 520 sec fällt, das Volumen eines solchen Tropfen ergibt. Die Übereinstimmung mit der Smoluchowskischen Formel ist dann wieder hergestellt, wenn nicht mit dem hohen Wassergehalt von 8 g/m^3 , sondern mit dem plausiblen Wert von $3,6 \text{ g/m}^3$ und nicht mit dem indirekt aus Bodenbeobachtungen gewonnenem Wert des Geschwindigkeitsgefälles von $1,5 \text{ 1/sec}$, sondern mit dem von Moltchanoff in der freien Atmosphäre gefundenem Wert von $2,7 \text{ 1/sec}$ gerechnet wird.

Besteht nun keinerlei Neubildung, so liefert die Gleichung für $w_0 - w_1$ folgenden Wert für die Abnahme des Wassergehaltes w_1

w_1	T
0 g/m^3	nach 0 Std.
3 "	" 1,7 "
2 "	" 5 "
1 "	" 15 "
0,5 "	" 35 "

Man erkennt daraus, daß nach der Theorie der Koagulation gleich großer Tropfen Wolken mit kleinem Wassergehalt nicht durch Ausregnen in wenigen Stunden verschwinden können.

Bei einem Vergleich dieses Ergebnisses mit der Erfahrung muß beachtet werden, daß man den spezifischen Wassergehalt einer Wolke nicht nur nach ihrem Aussehen beurteilen kann. Für dies ist die Beleuchtung, die Mächtigkeit der Wolke, die Anzahl und Größe der Tropfen maßgebend. Nach den Untersuchungen von Conrad und Wagner¹⁾ kann eine Wolke mit großen Tropfen trotz größeren Wassergehaltes durchsichtiger sein als eine Wolke mit kleinen Tröpfchen.

Es soll nun noch vom Standpunkt der Kolloidmeteorologie untersucht werden, ob bzw. wann man berechtigt ist, den in der Zeiteinheit fallen-

den Niederschlag als Maß für die Vertikalgeschwindigkeit aufsteigender Luft anzusehen.

Solche Rechnungen fußen auf der Vorstellung, daß die pro Zeiteinheit in der Wolke kondensierende Wassermenge gleich dem pro sec fallendem Niederschlag ist, daß also der Wassergehalt der Wolke konstant bleibt. Solch ein Zustand einer Wolke wurde in der vorigen Arbeit als „stationär“ bezeichnet. Es ist dann

$$\frac{dw_1}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad v_v \cdot Q = \frac{16}{\pi} \frac{dv}{da} \cdot w_1^2, \quad (1)$$

denn nach dem vorigen Kapitel ist $\frac{16}{\pi} \frac{dv}{da} w_1^2$ der

Niederschlag bei Bestehen eines Wassergehaltes w_1 .

Die pro sec kondensierende Wassermenge wird $v_v \cdot Q$ genannt, weil sie der Vertikalgeschwindigkeit v_v der aufsteigenden Luft proportional ist. Q ist die im Kubikzentimeter bei Aufsteigen um 1 cm kondensierende Wassermenge. Sie hängt nur vom Dampfdruck am Ort der Kondensation ab. Man sieht aus der Gleichung (1), daß bei einer bestimmten Vertikalbewegung der stationäre Zustand nur bei einem bestimmten Wassergehalt möglich ist, den wir den Gleichgewichtswassergehalt $\bar{w}$ nennen wollen. Ändert sich die Vertikalbewegung, so wird der Wassergehalt der Wolke sich zunächst auch ändern, d. h. ein Teil der durch Vertikalbewegung kondensierenden Wassermenge gelangt nicht sofort als Niederschlag zum Boden. Der Fehler, den man begehen kann, wenn man die mittlere Vertikalgeschwindigkeit aufsteigender Luft aus dem mittleren Niederschlag berechnet, der in einer bestimmten Zeitspanne gefallen ist, hängt davon ab, wie groß die Einstellzeit des stationären Zustandes relativ zur Länge dieser Zeitspanne ist. Die Zeit, welche zur Herstellung des stationären Zustandes benötigt wird, soll nun berechnet werden.

Solange der stationäre Zustand nicht besteht, gilt für den Wassergehalt der Primärtropfen

$$\frac{dw_1}{dt} = v_v \cdot Q - \frac{16}{\pi} \frac{dv}{da} w_1^2, \quad (2)$$

wenn man von dem Einfluß der Verdunstung absieht.

Durch Integration dieser Gleichung erhält man für die Zeit

$$T = \frac{1}{2A} \cdot \ln \frac{A + BW_1}{A - BW_1} + b,$$

wenn

$$A = \sqrt{v_v \cdot Q \frac{16}{\pi} \frac{dv}{da}}$$

und

$$B = \frac{16}{\pi} \frac{dv}{da} \quad \text{ist.}$$

Betrachten wir eine konstante Vertikalgeschwindigkeit der Luft und rechnen wir die Zeit T vom Einsatz der Kondensation ab, so wird die Kon-

¹⁾ V. Conrad u. A. Wagner, siehe Met. Zeitschr. 39, 28, 1922.

stante C gleich O und damit

$$w_1 = \frac{A}{B} \frac{1 - e^{-2AT}}{1 + e^{-2AT}}$$

Aus der Gleichung (1) ergibt sich aber, daß $\frac{A}{B}$ eben der Gleichgewichtswassergehalt $\bar{w}$ ist. Also ist

$$w_1 = \bar{w} \frac{1 - e^{-2AT}}{1 + e^{-2AT}}$$

Betrachten wir den Wassergehalt bei Annäherung an den Gleichgewichtszustand also bei großen T , so wird

$$w_1 = \bar{w} (1 - 2e^{-2AT})$$

und nach Einsetzen von A

$$w_1 = \bar{w} \left(1 - 2e^{-2} \sqrt{v_v \cdot Q \cdot \frac{16}{\pi} \frac{dv}{da} \cdot T} \right).$$

Daraus erkennen wir, daß ein stationärer Zustand möglich ist, solange Vertikalbewegung besteht und daß bei gleicher Strömungsstruktur die Zeit zur Herstellung des stationären Zustandes mit Zunahme der Vertikalgeschwindigkeit aufsteigender Luft abnimmt. Dies wird um so mehr der Fall sein, wenn die Turbulenz der Luftbewegung mit der Vertikalgeschwindigkeit zunimmt.

Die Einstellzeit eines Vorgangs, wie er durch die Gleichung (3) dargestellt wird, ist natürlich theoretisch unendlich groß. Wir können aber den stationären Vorgang als erreicht ansehen, wenn der Wassergehalt der Wolke 90 Proz. des Gleichgewichtswassergehaltes beträgt.

Es soll nun für Verhältnisse, wie sie in Aufgleitfronten vorkommen, die Dauer der Einstellzeit des stationären Zustandes berechnet werden. Dazu setzen wir in die Gleichung (3) folgende Werte ein: die Vertikalgeschwindigkeit der aufsteigenden Luft sei 10 cm/sec. Bei Bestehen der Kondensationsadiabate kondensieren dann im Kubikzentimeter etwa $2 \cdot 10^{-10}$ g/sec. Das mittlere Geschwindigkeitsgefälle der Strömungsstruktur betrage wieder 2,7 1/sec. Dann ergibt sich, daß 7,5 Stunden nach Einsetzen der Kondensation der Gleichgewichtswassergehalt zu 90 Proz. erreicht ist.

Bei einer Kaltluftböe mit einem Aufwind von 4 m/sec und einem mittleren Geschwindigkeitsgefälle von 4 1/sec, würden 90 Proz. des Gleichgewichtswassergehaltes nach etwa 50 Minuten erreicht sein.

Man sieht aus diesen Rechnungen, daß der Niederschlag pro Zeiteinheit den Änderungen der Vertikalgeschwindigkeit nur sehr langsam folgt. Man wird daher nur dort aus der Intensität des Regens die Vertikalgeschwindigkeit richtig berechnen, wo mehrere Stunden hindurch keine Änderungen der Vertikalbewegung eintreten. Da nun Aufgleitfronten eine lange Lebensdauer und eine große Ausdehnung haben, und weil keine schnellen Änderungen ihrer Form und damit der Vertikalgeschwindigkeit zu erwarten sind, wird sich in ihnen trotz der großen Zeit, welche bei

der geringen Vertikalgeschwindigkeit zur Herstellung des Gleichgewichtes nötig ist, leichter ein stationärer Zustand bilden können, als an den aktiven Böenfronten, bei denen die starken Schwankungen der Vertikalgeschwindigkeit an der Form der Wolken und an den Schauern deutlich zu merken sind. Die Methode der Bestimmung der Vertikalgeschwindigkeit aufsteigender Luft aus der Niederschlagsintensität sollte daher nur bei Aufgleitfronten angewendet werden.

Herrn Prof. Wigand danke ich für seine Anregungen und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Hamburg, Meteorologische Versuchsanstalt der Deutschen Seewarte, verbunden mit dem Meteorologischen Institut der Universität, den 3. Juli 1930. (Eingegangen 7. Juli 1930.)

Tagesereignisse.

Im September 1931 wird die „Royal Institution“ in London die Hundertjahrfeier zu Ehren von Faraday's Entdeckung der elektromagnetischen Induktion begehen. Das vorläufige Programm wurde jetzt veröffentlicht und erstreckt sich über die Tage vom 21.—23. September.

Angebote.

Für die Ausarbeitung, Konstruktion, Aufstellung und Bedienung von Anzeige- und Meßinstrumenten zur Erforschung der Vorgänge bei der Detonation von Sprengstoffen und bei der Entstehung und Ausbreitung von Schlagwetter- und Kohlenstaubexplosionen und für die Auswertung der hierbei gewonnenen Ergebnisse wird ein akademisch vorgebildeter

PHYSIKER

gesucht. Es kommt nur ein vollständig gesunder Herr in Frage, der auch den gesteigerten körperlichen Anforderungen des Grubenbetriebs u. der Explosionsversuche gewachsen ist. Bewerbungen mit Lebenslauf und Lichtbild an die Verwaltung der Versuchsgrube, Geisenkirchen

Gesuche.

Physiker

Arbeiten vorwiegend über Wellenmechanik, erfolgreiche Tätigkeit in Industrielaboratorium nachweisbar, sucht Stellung

Angebote unter S. H. 30 an den Verlag dieser Zeitschrift

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis § 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 12.20, im Ausland § 2.20. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet. Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. P. Debye, Leipzig C 1, Linnéstr. 5, Physikalisches Institut, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchereendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 19

Ausgegeben am 1. Oktober 1930
Nr. 815. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- K. Hoffmann, Messung von zeitlich veränderlichen Spannungsvorgängen mit Hilfe des Kerreffekts. S. 841—849.
- M. Schuler, Betrachtungen über die Stabilität bewegter Systeme. S. 849—856.
- G. v. Békésy, Zur Theorie des Hörens. Über das Richtungshören bei einer Zeitdifferenz oder Lautstärkenungleichheit der beiderseitigen Schalleinwirkungen. (Schluß.) S. 857—868.
- H. Lassen, Frequenzabhängigkeit der Funkenspannung in Luft. (Vorläufige Mitteilung.) S. 868—870.

Besprechungen:

- A. Hay, Die Photographie in Wissenschaft und Praxis. S. 870.
- A. Hay, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Bd. III. S. 870—871.
- A. Hay, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Bd. VIII. S. 871.
- L. Prandtl und A. Betz, Vier Abhandlungen zur Hydrodynamik und Aerodynamik. S. 871.
- H. Schmidt, Aerodynamik des Fluges. S. 871—872.

Berichtigung. S. 872.

Tagessorgnisse. S. 872.

Personalia. S. 872.

Gesuche. S. 872.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat
Quarz
Flußspat
Gips u. Glimmer
Steinsalz
Glas

B. Halle Nachfl.
Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz

Soeben erschien:

Dr. P. A. M. Dirac

Fellow of St. John's College,
Cambridge

Die Prinzipien der Quantenmechanik

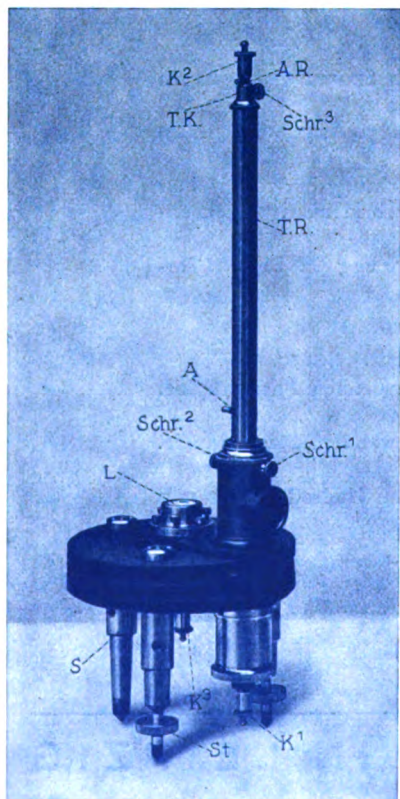
Ins Deutsche übertragen von
Dr. Werner Bloch, Berlin

XI und 274 Seiten. Gr.-8°

Broschiert RM 18.—,

Leinen RM 20.—

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG C 1



Physik.-mech. Institut von
Prof. Dr. Max Th. Edelmann & Sohn
München, Nymphenburger Str. 82

Hochempfindliches Drehspulen- Galvanometer mit Extra-Einsatz

Einsatz

mit hoher Windungszahl:

Stromempfindlichkeit: ca. 5×10^{-10} Am-
pere = 1 mm Ausschlag bei 1 m
Skalenabstand

Ballistische Empfindlichkeit:

ca. $1,2 \times 10^{-9}$ Coulomb = 1 mm Aus-
schlag bei 1 m Skalenabstand

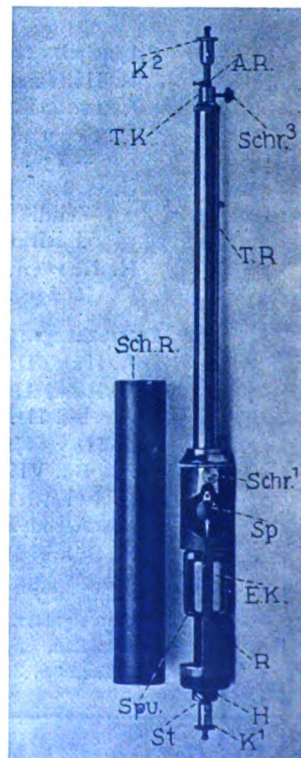
Widerstand der Drehspule ca. 450 Ohm
Dämpfungswiderstand ca. 15000 bis
20000 Ohm

Einsatz

mit niedriger Windungszahl für Thermostrome:

Stromempfindlichkeit: ca. 8×10^{-9} Am-
pere = 1 mm Ausschlag bei 1 m
Skalenabstand

Widerstand der Drehspule ca. 8 Ohm
Dämpfungswiderstand ca. 100—150 Ohm



Kat. 35, Spezialliste Nr. 32 über Saltengalvanometer und Registrierapparate,
Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisions-Schulapparate gratis und franko

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 19

1. Oktober 1930

Redaktionsschluß für Nr. 21 am 10. Oktober 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

K. Hoffmann, Messung von zeitlich veränderlichen Spannungsvorgängen mit Hilfe des Kerreffekts. S. 841.

M. Schuler, Betrachtungen über die Stabilität bewegter Systeme. S. 849.

G. v. Békésy, Zur Theorie des Hörens. Über das Richtungshören bei einer Zeitdifferenz oder Lautstärkenungleichheit der beiderseitigen Schalleinwirkungen. (Mitteilung aus dem k. ung. Te-

legraphentechnischen Versuchsanstalt, Budapest.) (Schluß.) S. 857.

H. Lassen, Frequenzabhängigkeit der Funkspannung in Luft. (Vorläufige Mitteilung.) S. 868.

Besprechungen:

A. Hay, Die Photographie in Wissenschaft und Praxis. S. 870.

A. Hay, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Bd. III: Photochemie und photographische Chemikalienkunde. S. 870.

A. Hay, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Bd. VIII: Farbenphotographie. S. 871.

L. Prandtl u. A. Betz, Vier Abhandlungen zur Hydrodynamik und Aerodynamik. S. 871.

H. Schmidt, Aerodynamik des Fluges. S. 871.

Berichtigung. S. 872.

Tagessresümee. S. 872.

Personalien. S. 872.

Gesuche. S. 872.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Messung von zeitlich veränderlichen Spannungsvorgängen mit Hilfe des Kerreffekts.

Von K. Hoffmann.

I. Einleitung.

In dieser Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Försterling untersucht, inwieweit es möglich ist, mit Hilfe der elektro-optischen Doppelbrechung (Kerreffekt)¹⁾ zeitlich rasch veränderliche elektrische Felder zu messen.

Kerrzellen erscheinen für solche Spannungsmessungen sehr geeignet. Denn die Relaxationszeit des Kerreffektes ist im allgemeinen kleiner als 10^{-8} sec²⁾. Bei Verwendung von Chlorbenzol oder Schwefelkohlenstoff ist der Ohmsche Widerstand einer Kerrzelle sehr hoch. Ihre geringe Kapazität (wenige Zentimeter) wirkt nur bei allerhöchsten Frequenzen störend. Besonders günstig ist, daß die Kapazität einer Kerrzelle praktisch nicht von der angelegten Spannung abhängt³⁾, was ja leider bei den meisten elektrostatischen Meßmethoden der Fall ist. Nachteilig für eine praktische Verwertung des Kerreffektes ist die starke Temperaturabhängigkeit dieses Effektes⁴⁾.

Schon im Jahre 1910 hat Tauern⁵⁾ im Institut von Himstedt Gleichspannungen mit Hilfe des Kerreffektes gemessen. Die benutzte

Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Da die in einer Kerrzelle K erzeugte Phasenverzögerung proportional dem Quadrate der angelegten Spannung ist, so braucht man nur mit einem Babinet-Soleil-Kompensator B_1 die Größe der Doppelbrechung zu bestimmen, um

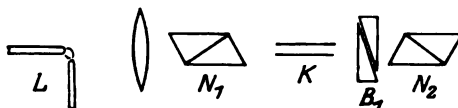


Fig. 1. L Bogenlampe; N_1, N_2 gekreuzte Nikols; B_1 Kompensator; K Kerrzelle.

nach Eichung der Versuchsanordnung die an der Kerrzelle liegende Gleichspannung zu kennen¹⁾.

Die folgende Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung, inwieweit man Spannungsvorgänge bei elektro-optischen Verfahren durch Mittelwertmessungen erfassen kann. Zu diesem Zwecke wurden in dieser Arbeit die Versuchsanordnungen I und II entwickelt.

Bei Versuchsanordnung I ist die Meßanordnung dieselbe wie die von Tauern. Es mag an die Kerrzelle K in Fig. 1 eine zeitlich so rasch veränderliche Spannung gelegt werden, daß das Auge der hierdurch bedingten Schwankung der Lichtintensität nicht zu folgen vermag, vielmehr einen Mittelwert wahrnimmt. Der Mo-

1) Literaturzusammenstellung: G. Szivessy, Jahrbuch d. Radioaktiv. u. Elektronik **16**, 241, 1920. P. Debye, Handbuch der Radiologie VI, 597, 1925.

2) I. W. Beams and F. Allison, Phil. Mag. (7) **3**, 1199, 1927.

3) J. Malsch, Physik. Zeitschr. **29**, 770, 1928.

4) C. Bergholm, Ann. d. Phys. **51**, 414, 1916.

5) O. D. Tauern, Ann. d. Phys. **32**, 1066, 1910.

mentanwert I der durchgelassenen Lichtintensität ist abhängig von der arithmetischen Summe der in K und B_1 erzeugten relativen Phasenverzögerungen. Der zu untersuchende Spannungsvorgang besitze eine Periode. Das Integral $\int_t^{t+T} I dt$,

gebildet aus den Momentanwerten I des durchgelassenen Lichts, integriert über die Beobachtungszeit t bis $(t+T)$ ist gleich der Lichtmenge, die in unser Auge gelangt. Als Lichtintensität beobachtet unser Auge also den zeit-

lichen Mittelwert $\frac{1}{T} \int_t^{t+T} I dt$. Da der Momentan-

wert I von der Stellung des Kompensators abhängt, ist auch der zeitliche Mittelwert eine Funktion der Kompensatoreinstellung. Bei den Messungen (vgl. S. 845) wird diejenige Stellung des Kompensators aufgesucht, bei der dieser zeitliche Mittelwert der beobachteten Lichtintensität ein Minimum wird. Es wird durch Rechnung (vgl. Gl. 12) und Messung (vgl. S. 845 ff.) gezeigt, daß diese Kompensatorstellung praktisch hinreichend genau dem Effektivwert des Spannungsvorganges an der Kerrzelle entspricht. Es ergibt sich also die Möglichkeit, mit einer Kerrzelle dieselben Messungen wie mit einem elektrostatischen Voltmeter auszuführen.

Versuchsanordnung II: Vor die Meßanordnung in Fig. 1 wird eine weitere Kerrzelle K_1 mit einem Nikol N_1 gesetzt (Fig. 2). Die zu messende Spannung liegt gleichzeitig an den beiden Kerrzellen. Auch die ersten beiden Nikols N_1 und N_2 sind gekreuzt und sorgen

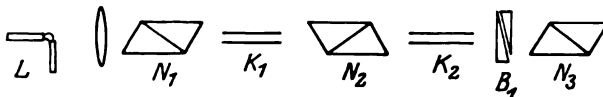


Fig. 2. L Bogenlampe; N_1, N_2, N_3 Nikols; B_1 Kompensator; K_1, K_2 Kerrzellen.

dafür, daß nur dann, wenn Spannung an K_1 liegt, Licht zum Beobachter gelangen kann. Bei Versuchsanordnung II steht die Kompensatorstellung in enger Beziehung zum Maximalwert des gemessenen Spannungsvorganges (vgl. Gl. 22 und 23).

Bei kleinen Spannungen ist nämlich die von N_1, K_1, N_2 durchgelassene Lichtintensität proportional der 4. Potenz der gerade an K liegenden Spannung E . Deshalb wird bei zeitlich veränderlichen Spannungen der Hauptanteil des Lichtes hindurchgelassen, wenn E nur wenig von der Spitzenspannung E_0 abweicht. Infolge dieser Siebwirkung wird im folgenden die erste Zelle K_1 als Siebzelle bezeichnet werden. Die andere Zelle K_2 nennen wir Meßzelle.

Besonders geeignet ist Verfahren II zur Messung von Spannungsvorgängen, deren Bild



Fig. 3.

die Fig. 3 zeigt, denn die Siebzelle läßt nur dann Licht hindurch, wenn an ihr Spannung liegt.

II. Theoretischer Teil.

1. Versuchsanordnung I.

Die Spannung E , die an der Kerrzelle K in Fig. 1 liegt, ist eine Funktion der Zeit t , was wir durch die Gleichung

$$E = E_0 \cdot \varphi(t) \quad (1)$$

zum Ausdruck bringen. Die Größe E_0 (Spitzenspannung oder Amplitude) ist so gewählt, daß $-1 \leq \varphi(t) \leq +1$ ist. Befindet sich zwischen gekreuzten Nikols ein doppelbrechendes Medium, dessen Schwingungsrichtungen mit den Polarisationsrichtungen der Nikols Winkel von 45° bilden, so ist die von der Versuchsanordnung durchgelassene Lichtintensität I eine bekannte Funktion der relativen Phasenverzögerung δ zwischen den beiden Strahlen. Die Formel¹⁾ lautet:

$$I = C \cdot (1 - \cos 2\pi\delta). \quad (2)$$

C ist ein von der Versuchsanordnung abhängiger konstanter Faktor. Bei Versuchsanordnung I setzt sich δ zusammen aus der Phasendifferenz Δ , die der Kompensatorstellung entspricht und der Phasendifferenz δ_1 , die in der Kerrzelle erzeugt wird. Für δ_1 ergibt sich nach dem Kerrschen Gesetz und nach (1):

$$\delta_1 = B \frac{E^2 \cdot l_1}{a_1^2} = B \frac{E_0^2 \cdot l_1}{a_1^2} \varphi^2(t) \quad (3)$$

(B Kerrkonstante; l_1 Länge der Elektroden; a_1 ihr Abstand.)

Es ist

$$\delta = \delta_1 + \Delta. \quad (4)$$

Der Beobachter beobachtet einen zeitlichen Mittelwert von I .

$$\frac{1}{T} \int_t^{t+T} I dt = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} C \cdot [1 - \cos 2\pi(\delta_1 + \Delta)] dt. \quad (5)$$

Der Kompensator wird durch Variation von Δ so eingestellt, daß das Integral ein Minimum ist¹⁾. Differenziation nach Δ ergibt als Bedingung hierfür:

$$\int_t^{t+T} \sin 2\pi(\delta_1 + \Delta^*) dt = 0. \quad (6)$$

1) W. Ilberg, *Physik. Zeitschr.* **29**, 670, 1928.

1) Diesen bestimmten Δ -Wert bezeichnen wir mit Δ^* .

Bei den Messungen wird zweckmäßigerweise die Dimension der Kerrzelle so gewählt, daß die in Betracht kommenden Phasendifferenzen klein sind. Dann können wir für den Sinus sein Argument setzen. Unsere Minimumbedingung ergibt in dieser Näherung

$$\int_i^{i+T} (\delta_1 + \Delta^*) dt = 0. \quad (7)$$

Nach Δ^* aufgelöst

$$\Delta^* = -\frac{1}{T} \int_i^{i+T} \delta_1 dt. \quad (8)$$

Aus (3) folgt

$$\Delta^* = -\frac{B \cdot E_0^2 \cdot l_1}{T \cdot a_1^2} \int_i^{i+T} \varphi^2(t) dt. \quad (10)$$

An Stelle von Δ^* führen wir die Hilfsgröße E^* ein, definiert durch

$$\Delta^* = -B \cdot \frac{E^{*2} \cdot l_1}{a_1^2}. \quad (11)$$

E^* aus (11) wäre eine Gleichspannung, die nach (3) an der Kerrzelle gerade die Phasendifferenz $-\Delta^*$ erzeugen würde. Aus (10) folgt

$$E^* = E_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{T} \int_i^{i+T} \varphi^2(t) dt}. \quad (12)$$

Wir erkennen, daß die vom Kompensator gemessene Spannung E^* gerade der Effektivwert der Wechselspannung

$$E = E_0 \cdot \varphi(t) \quad (13)$$

ist. Das Verfahren ist also für die Messung solcher Spannungsvorgänge geeignet, bei denen die Effektivspannung eine Bedeutung besitzt. Das heißt also, Verfahren I kommt zur Messung einfach periodischer Vorgänge in Frage.

Das Experiment muß entscheiden, ob auch bei Wechselspannungen die Schärfe des Minimums ausreicht, um deren Lage bestimmen zu können.

2. Versuchsanordnung II.

Dieselben Rechnungen wie für Versuchsanordnung I können auch für Versuchsanordnung II durchgeführt werden. Der Aufbau und die Wirkungsweise von Versuchsanordnung II (Fig. 2) ist in der Einleitung besprochen worden.

An beiden Kerrzellen K_1 und K_2 liegt der zu messende Spannungsvorgang:

$$E = E_0 \cdot \varphi(t). \quad (14)$$

Die Kerrzellen sind so dimensioniert, daß die in ihnen von E hervorgerufenen relativen Phasen-

verzögerungen klein sind. $\varphi(t)$ braucht keine rein periodische Funktion zu sein.

Die Phasendifferenzen, die in der ersten bzw. zweiten Kerrzelle (K_1 bzw. K_2) entstehen, bezeichnen wir mit δ_1 bzw. δ_2 . Vom Kompensator B_1 rührt die Phasendifferenz Δ her.

Entsprechend (2) und (5) erhält man in diesem Falle als zeitlichen Mittelwert der Lichtintensität, die im Zeitintervall T durchgelassen wird:

$$\int_i^{i+T} I dt = \frac{1}{T} \int_i^{i+T} C \cdot [1 - \cos 2\pi \delta_1] \cdot [1 - \cos 2\pi (\delta_2 + \Delta)] \cdot dt. \quad (15)$$

Differenziation von (15) nach Δ ergibt für die Kompensatorstellung Δ^* bei größter Dunkelheit (Lichtminimum)

$$\int_i^{i+T} [1 - \cos 2\pi \delta_1] \cdot \sin 2\pi (\delta_2 + \Delta^*) dt = 0. \quad (16)$$

Hierfür können wir näherungsweise setzen

$$\int_i^{i+T} \delta_1^2 (\delta_2 + \Delta^*) dt = 0 \quad (17)$$

oder

$$-\Delta^* = \frac{\int_i^{i+T} \delta_1^2 \delta_2 dt}{\int_i^{i+T} \delta_1^2 dt}. \quad (18)$$

Genau wie weiter oben wollen wir δ_1 , δ_2 , Δ^* ersetzen durch

$$\delta_1 = B \cdot \frac{E_0^2 l_1}{a_1^2} \cdot \varphi^2(t), \quad (19)$$

$$\delta_2 = B \cdot \frac{E_0^2 l_2}{a_2^2} \cdot \varphi^2(t), \quad (20)$$

$$\Delta^* = -B \frac{E^{*2} l_2}{a_2^2}. \quad (21)$$

In diesen Gleichungen bedeutet E_0 die Amplitude des Spannungsvorganges $E = E_0 \cdot \varphi(t)$. Die Spannung E^* entspricht der Kompensatorstellung Δ^* bei Lichtminimum.

Dann erhalten wir aus (18)

$$E^* = \sigma \cdot E_0, \quad (22)$$

wobei

$$\sigma = \sqrt{\frac{\int_i^{i+T} \varphi^6(t) dt}{\int_i^{i+T} \varphi^4(t) dt}} \quad (23)$$

ist. Nach (22) können wir aus E^* die Amplitude E_0 der Wechselspannung berechnen.

Die Tabelle zeigt für verschiedenen Spannungsverlauf die dazugehörigen Werte des Faktors σ aus (23).

$\varphi(t)$	σ	Bild der Kurve
1	1	
$\sin \omega t$	$\sqrt{\frac{5}{6}} = 0,913$	
$\sqrt{1-t^2}$	$\sqrt{\frac{6}{7}} = 0,926$	
e^{-at}	$\sqrt{\frac{4}{6}} = 0,904$	
$1-t$	$\sqrt{\frac{5}{7}} = 0,846$	
e^{-at}	$\sqrt{\frac{2}{3}} = 0,817$	

$\varphi(t)$	$a = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{C}{L}}$	σ
Gedämpfte Schwingung	10	0,81
"	2	0,87
"	1	0,90
"	0,8	0,906
"	0,6	0,912

Der Faktor σ hängt also relativ wenig von der Gestalt der Spannungskurve ab. Man kann daher auch ohne Kenntnis des genauen Spannungsverlaufes Schlüsse auf die Maximalspannung ziehen.

Wir müssen noch den Fehler betrachten, der in (22) enthalten ist, da wir in (17) die höheren Glieder der Taylorschen Entwicklung vernachlässigt haben. Man kann mit Hilfe des Mittelwertsatzes der Integralrechnung eine Abschätzung durchführen. Wenn

$$\delta_1: \frac{B l_1 E_0^2}{a_1^2} < \frac{1}{10}$$

und

$$\delta_2: \frac{B l_2 E_0^2}{a_2^2} < \frac{1}{10},$$

beträgt der in E^* enthaltene Fehler weniger als $\frac{1}{2}$ Proz.

III. Der Aufbau der Meßanordnung.

Bevor die einzelnen Meßreihen dargestellt werden, soll zunächst die bei allen Messungen benutzte Versuchsanordnung beschrieben werden. Da beim Aufbau der Versuchsanordnung die Ergebnisse früherer Arbeiten über den Kerreffekt weitgehend benutzt wurden, so können wir uns an dieser Stelle kurz fassen.

Als Lichtquelle dient eine kleine Leitz-Bogenlampe, die in einem Blechkasten eingebaut ist, um störendes Nebenlicht zu vermeiden. Der weißglühende Krater der positiven Kohle wird mit einer Linse auf den Spalt eines Kollimators abgebildet. Die Brennweite der Kollimatorlinse beträgt 30 cm. Eine viereckige Blende verhindert, daß das so erzeugte parallele Licht die Elektroden der Kerrzellen trifft.

Die Kerrzellen sind aus Glas. Die beiden Elektroden aus Messing sind mit Metallkitt nach Rawson¹⁾ befestigt. Durch zwei eingekittete Glasbügel werden sie in bestimmtem festem Abstände gehalten. An den Enden der Glasröhre ist eine Messingscheibe mit einem Loch in der Mitte angekittet. Über dieses Loch, durch das das Licht ein- bzw. austreten kann, ist ein Deckgläschen mit Rollermasse geklebt.

Zu manchen Messungen wird auch eine von Schott-Gen., Jena, geblasene Kerrzelle verwandt. Ihre Nickelelektroden sind an das Glas angeschmolzen. Die Endflächen dieser Kerrzelle sind planparallele, angeschmolzene Glasscheiben. Die beim Abkühlen entstandene Doppelbrechung der Endflächen ist recht gering ($\frac{1}{75} \lambda$) und kann mit dem Kompensator hinreichend genau kompensiert werden, falls die Kerrzelle als Meßzelle benutzt wird.

Zeitweilig dient als Kerrzelle eine gewöhnliche Kuvette, die mit einer Glasscheibe zugedeckt ist. Die äußerst geringe Doppelbrechung an den Endflächen kann wieder durch den Kompensator aufgehoben werden.

Der Elektrodenabstand beträgt 3 bis 5 mm, ihre Länge 5 bis 10 cm. Der große Abstand soll die Reflexion der Randstrahlen verhindern. Nur, als zeitweilig mit einer Kerrzelle allein gearbeitet wird, beträgt der Elektrodenabstand 1,7 mm.

Die Auswahl einer geeigneten Flüssigkeit zur Füllung der Kerrzellen bereitete einige Mühe. Versuche, Nitrobenzol zu verwenden, scheiterten auch dann, als, dem Beispiele von Karolus folgend, Gleichspannung als Reinigungsvorspannung benutzt wurde. Daß Nitrobenzol bei Messungen Schwierigkeiten bereitet, ist in der Literatur²⁾ ausführlich diskutiert worden. Bewährt haben sich durch ihren hohen Ohmschen Widerstand Chlorbenzol und Schwefelkohlenstoff. Da Chlorbenzol die höhere Kerrkonstante besitzt, wurde zunächst Chlorbenzol bevorzugt. Im Laufe der Untersuchung stellte es sich jedoch heraus, daß Schwefelkohlenstoff einige Mängel dieses Benzolderivates nicht besitzt (stärkere dielektrische Verluste bei Hochfrequenz, Abscheidung von kolloidem Kohlen-

1) Rawson, Soc. Chem. Ind. **9**, 151, 1880.

2) W. Ilberg. Physik. Zeitschr. **29**, 670, 1928; Möller, Physik. Zeitschr. **30**, 20, 1929.

stoff bei elektrischen Durchschlägen). Außerdem ist Schwefelkohlenstoff in der Qualität „pro Analyse“ im Handel erhältlich. Daher wurden später die Kerrzellen mit Schwefelkohlenstoff gefüllt.

Bei Chlorbenzol und Schwefelkohlenstoff stimmt die Dispersion der Doppelbrechung des Quarzes weitgehend genug mit der Dispersion des Kerreffektes überein, so daß es möglich ist, bei diesen Flüssigkeiten mit einem Quarzkomparator für alle Farben gleichzeitig zu kompensieren. Denn das Kompensationsminimum ist auch bei weißem Licht grau und ungefärbt. Es erübrigt sich also die Zwischenschaltung eines Monochromators oder eines Farbfilters zwischen Lichtquelle und Meßanordnung.

Kompensiert wird mit einem Babinet- oder mit einem Babinet-Soleil-Kompensator. Die Interferenzstreifenverschiebung des Babinet-Kompensators wird photographisch aufgenommen. Hierbei wird die Lichtstärke der Anordnung wesentlich dadurch vergrößert, daß durch Zwischenschaltung einer Zylinderlinse das Streifen-system zusammengezogen wird.

Die spätere Ausmessung der Aufnahmen der Streifenverschiebungen gegen eine feste, am Kompensator angebrachte Marke erfolgt mit einem Registrierphotometer.

Mit dem Babinet-Soleil-Kompensator wird subjektiv beobachtet. Das Fernrohr ist auf den Kompensator akkommodiert. Es erwies sich als zweckmäßig, die Kanten der Quarzkeile im Babinet-Soleil-Kompensator nicht genau parallel zu stellen. Dann wirkt der Kompensator wie ein schwacher Quarzkeil, so daß bei Einstellung ein dunkler Streifen durch das Gesichtsfeld wandert, dessen Einstellung auf eine feste Marke mit größerer Sicherheit auszuführen ist, als diejenige des ganzen Gesichtsfeldes auf maximale Dunkelheit.

Beim Aufbau der Kerrzellenanordnung wurde auf leichte Abänderungsmöglichkeit der einzelnen Teile der größte Wert gelegt. Bogenlampe und Kollimator stehen auf einer *U*-Schiene. Auf derselben Eisenschiene ist eine optische Bank von Zeiß aufgeschraubt. Ihre einzelnen Reiter tragen die hinter dem Kollimator befindliche Blende, die drei Nikols, den Kompensator und die Kerrzellen. Zu jeder Kerrzelle gehören zwei Reiter. Die Befestigung und Justierung der Kerrzellen erfolgt auf jedem Reiter mit drei Schrauben.

Die Justierung der Meßanordnung wird dadurch sehr erleichtert, daß die Lichtsperrre der Nikols bei der Siebzelle geöffnet werden kann, indem mit einer Hebelvorrichtung ein Viertelwellenlängenplättchen hinter der Siebzelle eingeschaltet wird.

Bei der Justierung wurde zunächst darauf geachtet, daß das Licht die Meßanordnung unge-

hindert durchlaufen kann. Darauf wird der Kompensator herausgenommen. Die zur Meßzelle gehörenden Nikols werden so eingestellt, daß ihre Polarisations Ebenen mit der Richtung des elektrischen Feldes in der Meßzelle Winkel von 45° bilden. Zu diesem Zweck kann die Stellung des letzten Nikols an einem Teilkreis abgelesen werden. Jetzt wird der Reiter, der den Kompensator trägt, angeschraubt. Dieser Kompensator ist in einem Teilkreis drehbar, so daß nach der Justierung seine Schwingungsrichtungen parallel oder senkrecht zur Feldrichtung in der Meßzelle stehen.

Um recht hohe Lichtintensitäten durch die Siebanordnung hindurchzubekommen, wird darauf geachtet, daß auch die Feldrichtung der Siebzelle mit den Polarisationsrichtungen der Nikols wenigstens angenähert einen Winkel von 45° bildet.

IV. Bericht über die Messungen.

1. Messungen nach Verfahren I.

Es soll untersucht werden, ob nach Verfahren I (Fig. 1) die Lage des Minimums bestimmt werden kann. Hierfür wird 500-Perioden-Wechselspannung benutzt. Diese Spannung wird als Niederspannung (220 Volt) von einem der beiden Generatoren unseres Institutes geliefert. Die Spannung liegt an einem Widerstand. In Spannungsteilerschaltung ist ein kleiner Hochspannungstransformator angeschlossen. Das Übersetzungsverhältnis des Transformators ist ungefähr 1:40. Die so erzeugte Hochspannung liegt an den Elektroden der Meßzelle, die mit Schwefelkohlenstoff gefüllt ist. Die Konstanz der Spannung wird auf der Primärseite ständig durch ein „Norma“-Voltmeter nachgeprüft, welches bei der Frequenz von 500 nicht mehr absolut richtige Werte anzeigt, aber für relative Messungen genügt. Als Kompensator wird der Babinet-Soleil-Kompensator verwandt.

Mit Versuchsanordnung I (Fig. 1) wurde als Meßergebnis erhalten:

Primärspannung in Volt	Δ^* Lage des Minimums	E^* optisch gemessen	E^* umgerechnet auf 154 Volt
154	0,0186	0,136	0,136
154	0,0204	0,143	0,143
154	0,0168	0,130	0,130
154	0,0202	0,143	0,143
154	0,0174	0,132	0,132
154	0,0198	0,141	0,141
153	0,0175	0,132	0,133
153	0,0168	0,130	0,131
152	0,0151	0,123	0,124
152	0,0176	0,133	0,134
152	0,0184	0,136	0,137

Im Mittel: 0,135

Die dritte Spalte enthält die Wurzeln der Werte der zweiten Spalte. Diese Wurzeln sind proportional der Effektivspannung E^* aus Gl. (12). Der Proportionalitätsfaktor ist nicht bestimmt worden. Seine Kenntnis ist für unsere Zwecke unwesentlich, da die Tabelle nur zeigen soll, wie weit es möglich ist, die Lage des Minimums zu bestimmen.

Wie man aus der ersten Spalte erkennt, schwankt die von der Maschine gelieferte Spannung in ihrer Höhe etwas. Um trotzdem die einzelnen gemessenen Werte E^* vergleichen zu können, sind in der vierten Spalte alle Werte der dritten Spalte auf die Primärspannung 154 Volt bezogen worden.

Die Größe der Effektivspannung E^* wird also durch eine Einzelmessung im ungünstigsten Fall auf 8 Proz. festgelegt. Dieses Ergebnis ist nicht sonderlich gut. Hierüber brauchen wir uns nicht zu wundern, da das Lichtintensitätsminimum zu wenig ausgeprägt ist, als daß bei subjektiver Beobachtung eine genauere Bestimmung möglich sei.

2. Messungen nach Verfahren II.

Es soll untersucht werden, ob auch bei Verfahren II (Fig. 2) die Lage des Minimums bestimmt werden kann. Die Kerrzellen sind mit Chlorbenzol gefüllt. Die elektrische Meßanordnung ist dieselbe wie oben bei Nachprüfung der Brauchbarkeit von Verfahren I. Die Messung ergibt:

Primärspannung	Δ^* Lage des Minimums	E^* optisch gemessen	E^* umgerechnet auf 184 Volt
186,4	0,0187	0,137	0,135
186,6	0,0180	0,134	0,132
186,6	0,0190	0,138	0,136
184,6	0,0195	0,140	0,139
184,4	0,0190	0,138	0,138
185,0	0,0182	0,135	0,134
184,4	0,0190	0,138	0,138
184,4	0,0182	0,135	0,135
186,4	0,0187	0,137	0,136
184,2	0,0200	0,141	0,141
184,4	0,0176	0,133	0,132
184,6	0,0189	0,138	0,137
184,4	0,0188	0,137	0,137
184,4	0,0182	0,135	0,135
184,2	0,0190	0,138	0,138
183,8	0,0182	0,135	0,135

Der Mittelwert beträgt 0,136.

Die Werte für die durch (22) und (23) definierte Spannung E^* in der dritten Spalte sind aus den Werten für Δ^* erhalten worden. In der dritten und vierten Spalte ist wieder der Proportionalitätsfaktor unbestimmt geblieben.

Ein Vergleich zwischen den so gefundenen Werten ergibt, daß die größte Abweichung

der Einzelmessung vom Mittelwert 3,7 Proz. beträgt. Es ist also möglich, mit dieser Genauigkeit nach Verfahren II Spannungsvorgänge zu messen.

3. Messungen bei verschiedener Spannung.

Zur weiteren Prüfung von Verfahren I wird die Spannung variiert, die von der 500-Perioden-

E_{eff} Primärspannung	Sekundärspannung, elektrostatisch gemessen	Δ^* Lage des Minimums	E^* Effektivspannung, elektrooptisch gemessen
100 Volt	3600 Volt	0,0073 0,0074 0,0071 0,0085 0,0077	0,085 0,086 0,084 0,092 0,088
Im Mittel: 0,087			
120 Volt	4320 Volt	0,0101 0,0122 0,0107 0,0116 0,0129 0,0121 0,0107	0,100 0,111 0,103 0,108 0,114 0,110 0,104
Im Mittel: 0,107			
140 Volt	5050 Volt	0,0162 0,0146 0,0146 0,0143 0,0136 0,0159 0,0150	0,127 0,121 0,121 0,119 0,112 0,126 0,123
Im Mittel: 0,121			
160 Volt	—	0,0206 0,0199 0,0187 0,0218 0,0199	0,143 0,141 0,137 0,148 0,141
Im Mittel: 0,142			
180 Volt	—	0,0268 0,0236 0,0239 0,0228 0,0290 0,0230	0,164 0,154 0,155 0,151 0,170 0,152
Im Mittel: 0,158			
200 Volt	—	0,031 0,036 0,031 0,031 0,031	0,177 0,190 0,175 0,176 0,176
Im Mittel: 0,179			
218 Volt	—	0,039 0,038 0,039 0,040 0,036	0,198 0,195 0,198 0,200 0,190
Im Mittel: 0,196			

Maschine geliefert wird. Die Konstanz der Spannung wird auf der Primärseite des Transformators mit dem Norma-Instrument kontrolliert. Auf der Sekundärseite wird die Hochspannung mit einem Voltmeter von Hartmann und Braun elektrostatisch gemessen.

Die dritte Spalte enthält die optisch gemessene Lage Δ^* des Lichtintensitätsminimums. Hieraus sind die Effektivwerte E^* der vierten Spalte bis auf den Proportionalitätsfaktor berechnet worden.

Der Fehler der Einzelmessung beträgt im ungünstigsten Falle 9 Proz. Die Meßergebnisse sind in der Fig. 4 dargestellt. Die Abszisse entspricht den Primärspannungen, die Ordinate den elektro-optisch gemessenen Relativwerten E^* der Effektivspannung. Die erhaltenen Werte liegen auf einer Geraden. Der Tangens ihres Neigungswinkels ergibt sich zu 0,66, während sich nach der Dimensionierung der Meßzelle der Wert 0,26

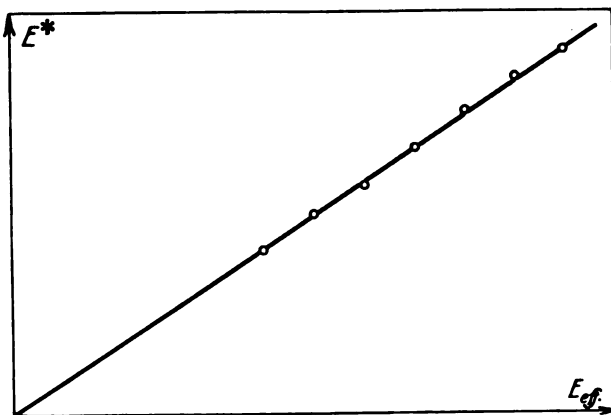


Fig. 4.

ergibt. Die Abweichung rührt von Fehlern in der Bestimmung der Konstanten der Kerrzelle her.

4. Anwendung von Verfahren II auf gedämpfte Hochfrequenz.

In den Arbeiten von J. Malsch: „Über das Verhalten der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten in hohen elektrischen Feldern“¹⁾ ist die Messung der maximalen Feldstärke sehr kurzer elektrischer Spannungstöße innerhalb des Flüssigkeitskondensators von Bedeutung. In diesen Arbeiten wurde die aus den Dimensionen der Versuchsanordnung berechnete Feldstärke kontrolliert durch die Schlagweite einer dem Meßkondensator parallel geschalteten Meßfunkenstrecke.

1) J. Malsch, Ann. d. Phys. **84**, 841, 1927; Physik. Zeitschr. **29**, 770, 1928.

Mir war die Aufgabe gestellt, diese Spannungsmessungen elektro-optisch nachzuprüfen. Für die zu messenden Spannungstöße ist Versuchsanordnung II geeignet. Die benutzte elektrische

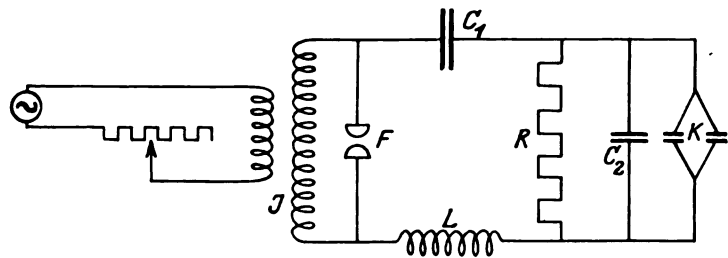


Fig. 5.

Meßanordnung ist in Fig. 5 dargestellt. 50-Perioden-Wechselspannung wird mit dem Induktor I herauftransformiert und lädt den Kondensator C_1 auf, bis die Löschfunkenstrecke F durchschlägt. Die Entladung geht über die Selbstinduktion L und den Widerstand R , welchem der Meßkondensator C_2 und die beiden mit Chlorbenzol gefüllten Kerrzellen K parallel geschaltet sind.

Die Meßergebnisse der Tabelle wurden durch Photographie und nachfolgende Ausmessung der Interferenzstreifenverschiebung eines Babinet-Kompensators erhalten. Eine photographische Methode erwies sich in diesem Falle gegenüber den bisherigen subjektiven Beobachtungen in Anbetracht der geringen Lichtintensitäten als sehr geeignet. Denn infolge des raschen Verlaufs eines Spannungstoßes läßt selbst bei 100 Funken pro Sek. die Siebzelle nur etwa den 100. Teil des Lichtes hindurch, den wir bei gleich großen sinusförmigen Spannungen gewohnt sind. Der gemessene Wert E^* ist durch Gleichung (22) definiert. Die Berechnung des Dekrements ist ohne Berücksichtigung des Widerstandes der Löschfunkenstrecke erfolgt.

$$R = 1700 \text{ Ohm, } C_1 = 1290 \text{ cm.}$$

L	$C_2 + K$	$a = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{C_1}{L}}$	E^*
$\sim 10^4 \text{ cm}$	20 cm	10	0,298
$4,8 \cdot 10^4 \text{ cm}$	20 cm	1,5	0,240
$10,1 \cdot 10^4 \text{ cm}$	20 cm	1,0	0,218
$10,1 \cdot 10^4 \text{ cm}$	180 cm		0,260
$10,1 \cdot 10^4 \text{ cm}$	210 cm		0,268
$10,1 \cdot 10^4 \text{ cm}$	245 cm		0,269
$10,1 \cdot 10^4 \text{ cm}$	520 cm		0,256
$10,1 \cdot 10^4 \text{ cm}$	740 cm		0,240

Die gemessenen Werte ergeben sich als Mittelwert aus durchschnittlich 5 Einzelmessungen. Die Streuung der Einzelwerte beträgt 4 Proz.

Die Ausmessung der Interferenzstreifen erfolgte mit einem Registrierphotometer von Zeiß, das uns von der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft zur Verfügung gestellt war.

Man erkennt bei den Messungen am Thomsonschen Schwingungskreis (1—3 der Tabelle), wie in bekannter Weise bei abnehmendem Dekrement auch die Spannung am Widerstand abnimmt. Bei der Meßanordnung von J. Malsch entspricht der Kapazität von $C_2 + K$ die Kapazität des Meßgefäßes. Es ist bemerkenswert, daß mit wachsender Kapazität von $C_2 + K$ die Spannung nicht sofort sinkt, sondern erst einem Maximum zustrebt. Zum Vergleiche wurden

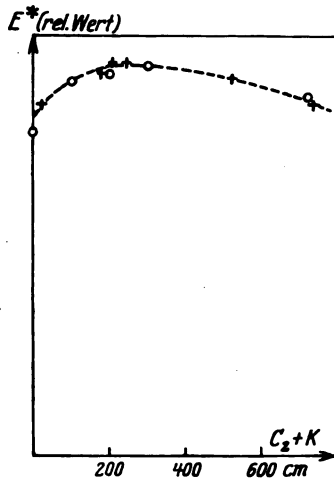


Fig. 6. Messungen mit Meßfunkenstrecke: ○; mit Versuchsanordnung Fig. 2: +

an Stelle der elektro-optischen Versuchsanordnung Messungen mit einer Meßfunkenstrecke ausgeführt. Die Genauigkeit betrug 2 Proz. In Fig. 6 sind die Ergebnisse beider Meßmethoden dargestellt worden. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenze miteinander übereinstimmen.

5. Anwendung von Verfahren I bei ungedämpfter Hochfrequenz.

Es soll untersucht werden, ob auch ungedämpfte Hochfrequenzschwingungen gemessen werden können. Zu diesem Zweck wird ein 500-Watt-Röhrengenerator aufgebaut. Als Röhre dient die RS 18 IV. Durch induktive Rückkopplung vom Schwingungskreis auf eine Gitterspule wird die Schwingung angeregt und aufrecht erhalten. Die Wellenlänge des Senders beträgt 520 m.

Zur Messung der Spannung an der Schwingkreisspule nach Verfahren I wird eine Kerrzelle parallel der Spule geschaltet.

Die Größe dieser Spannung wird gleichzeitig mit einem Röhrevoltmeter gemessen. Das Röhrevoltmeter enthält die Röhre RS 32 I. Am Gitter liegt eine negative Vorspannung, deren Größe so lange geändert wird, bis der Anodenstrom gerade 0 wird. Aus der Größe der Gittergleichspannung kann man die Größe der Amplitude der Anodenspannung bestimmen, wenn man die Eichkurve des Röhrevoltmeters aufgenommen hat. Dies ist bei Gleichspannung mit einem Präzisionsdrehspulinstrument erfolgt. Die Angaben des Röhrevoltmeters sind auf 1 bis 2 Proz. genau.

Es wurde versucht, mit Chlorbenzol die Hochfrequenzmessungen durchzuführen. Dieses Benzolderivat erwärmte sich jedoch infolge dielektrischer Verluste zu stark. Es erwies sich somit als vollkommen ungeeignet.

Besser hat sich Schwefelkohlenstoff bewährt. Die Erwärmung im Verlauf der geschilderten Meßreihe (etwa 10 Minuten) erwies sich mit 3° noch als erträglich. Allerdings entstand durch Schlierenbildung eine gewisse Komplikation der Messung. Daher ist die Anwendbarkeit von Verfahren I für technische Messungen bei Hochfrequenz erschwert.

Die folgenden Messungen wurden durch okulare Einstellung mit Hilfe eines Babinet-Soleil-Kompensators ausgeführt.

Spitzen- spannung, gemessen mit Röhrevoltmeter	Δ^* Lage des Minimums	E^* Effektiv- spannung, optisch gemessen	E^* umgerechnet auf 6200 Volt Spitze
6500 Volt	0,0264	0,163	0,155
6430 „	0,0319	0,178	0,171
6420 „	0,0298	0,173	0,167
6420 „	0,0270	0,165	0,159
	0,0204	0,172	0,166
6280 „	0,0276	0,166	0,164
6230 „	0,0306	0,175	0,174
6300 „	0,0262	0,162	0,159
6300 „	0,0300	0,174	0,171
6220 „	0,0272	0,165	0,165
6220 „	0,0289	0,170	0,170
6220 „	0,0204	0,143	0,143
6220 „	0,0274	0,166	0,166

Im Mittel: 0,164

Die Streuung der Einzelmessungen beträgt nach der Tabelle 13 Proz.

6. Prüfung von Verfahren I mit verschiedenartigen Spannungsvorgängen.

Es wurde bei der theoretischen Darstellung von Verfahren I gezeigt, daß der Kompensator ebenso wie bei einem statischen Voltmeter die

Effektivspannung mißt. Legt man daher an die Kerrzelle dieselbe Effektivspannung von verschiedenen Spannungsvorgängen, so muß die Einstellung des Kompensators dieselbe sein.

Entsprechende Versuche sind ausgeführt worden. Als zu vergleichende Spannungsvorgänge wurden Gleichspannung und 500-Perioden-Wechselspannung gewählt. Parallel zur Meßzelle liegt das elektrostatische Voltmeter von Hartmann und Braun. Gleichspannung und Wechselspannung haben nach Angabe dieses Instrumentes dieselbe Effektivspannung.

Messungen mit Gleichspannung:

Effektivspannung, elektrostatisch gemessen	Δ^* Lage des Minimums	E^* Effektivwert, elektro-optisch gemessen
5040 Volt	0,0272	0,165
5040 „	0,0270	0,164
5040 „	0,0280	0,167
5040 „	0,0268	0,164
5040 „	0,0280	0,167
5040 „	0,0289	0,169

Im Mittel: 0,166

Messungen mit Wechselspannung:

Effektiv- spannung, elektrostatisch gemessen	Δ^* Lage des Minimums	E^* Effektivwert, elektro- optisch gemessen	E^* umgerechnet auf 5040 Volt
5060 Volt	0,0268	0,164	0,163
5060 „	0,0260	0,161	0,160
5090 „	0,0296	0,172	0,170
5030 „	0,0272	0,165	0,165
5040 „	0,0268	0,164	0,164
5040 „	0,0285	0,169	0,169
5040 „	0,0280	0,167	0,167

Im Mittel: 0,165

Versuchsanordnung I mißt tatsächlich die Effektivspannung.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß eine relative Spannungsmessung für zeitlich veränderliche Vorgänge mit Hilfe des Kerreffektes zu brauchbaren Resultaten führt und die Genauigkeit für zwei elektro-optische Versuchsanordnungen bei verschiedenem zeitlichen Spannungsverlauf diskutiert.

Der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft bin ich für die Überlassung des Registrierphotometers von Zeiß zu größtem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. K. Försterling möchte ich an dieser Stelle für die erhaltenen Anregungen und für die Förderung dieser Arbeit danken. Herr Privatdozent J. Malsch unterstützte mich mit manchem wertvollen Rat. Herrn Werkmeister Franz Braune bin ich für die Anfertigung der Versuchsanordnung dankbar.

Institut für theoretische Physik der Univ. Köln.

(Eingegangen 7. Juli 1930.)

Betrachtungen über die Stabilität bewegter Systeme.

Von M. Schuler.

Im folgenden will ich einiges über die Stabilität und Labilität ausführen, weil diese beiden Begriffe bisher in keiner Weise klargestellt sind. Sie werden von den verschiedenen Schriftstellern in verschiedenstem Sinne gebraucht. Ich will versuchen, die bisherigen Unterschiede hervorzuheben und leitende Grundgedanken aufzustellen, um in Zukunft die Widersprüche, die zwischen Mathematikern, Physikern und Technikern noch in diesem Punkte bestehen, durch möglichst klare Fassung dieser Begriffe zu beheben.

1. Die Definition in der Potentialtheorie:

Sehr einfach und klar ist die Definition der Gleichgewichtslage des Massenpunktes in der klassischen Mechanik. Sie fußt auf der Potentialtheorie und stellt den Satz auf: „Eine Gleichgewichtslage ist nur möglich, wenn das Potential ein Extrem ist.“ Man unterscheidet hier drei Arten des Gleichgewichts:

1. Ist die potentielle Energie ein Minimum, so ist das Gleichgewicht stabil.
2. Ist die potentielle Energie ein Maximum, so ist das Gleichgewicht labil.
3. Ist die potentielle Energie eine Konstante, so ist das Gleichgewicht indifferent.

Wenn eine Kugel auf einer Fläche ohne Reibung rollt oder gleitet, so sind diese drei Fälle auch vollkommen anschaulich und klar:

1. Eine Kugel liegt im tiefsten Punkte einer Hohlkugel: Wir haben dann stabiles Gleichgewicht.
2. Eine Kugel liegt auf dem höchsten Punkte einer anderen Kugel: Wir haben dann labiles Gleichgewicht.

3. Eine Kugel liegt auf einer vollkommenen Ebene, z. B. eine Billardkugel auf einer Billardplatte: Dann ist das Gleichgewicht indifferent.

Betrachten wir aber mechanisch bewegte Systeme oder bewegte Körper, so versagt diese einfache Definition der Potentialtheorie, da die Energie zwischen potentieller und kinetischer Energie hin und her schwanken kann.

Nehmen wir z. B. die Erde auf ihrer Bahn. Ist ihre Bewegung stabil oder labil? Nach der

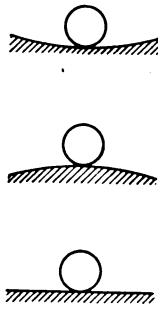


Fig. 1.

Potentialtheorie müßte die Erde im Perihel stabil sein, da die potentielle Energie hier ein Minimum ist, dagegen im Aphel labil, denn die potentielle Energie ist hier ein Maximum. Das ist aber ein Unsinn; die Definition reicht in solchen Fällen eben nicht aus.

Betrachten wir ferner einen Kreisel, der auf der Spitze tanzt. Nach der Potentialtheorie wäre er immer labil, da der Schwerpunkt oberhalb des Unterstützungspunktes liegt. Ich behaupte aber: Er ist stabil, wenn er genügend schnell läuft, da er dann nicht umfällt, sondern sich aufrichtet. Aus diesem Problem stammt auch die

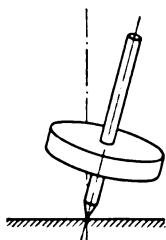


Fig. 2.

Anregung zu den folgenden Betrachtungen. (Als ich mich nämlich mit Sommerfeld über den auf der Spitze tanzenden Kreisel unterhielt, erklärte er, daß er ihn für labil halte im Gegensatz zu mir; daraus erkannte ich, daß die Definition von Stabil und Labil bisher nicht eindeutig war.)

Man kann auch noch viel allgemeinere Systeme als den Kreisel auf Stabilität untersuchen, z. B.:

den Regulator einer Kraftmaschine, das Fließen einer Flüssigkeit im Rohr, die Steuerung eines Flugzeuges, das Netz einer elektrischen Kraftverteilung mit allen daranhängenden Maschinen.

Man sieht, daß man in diesen allgemeinsten Fällen mit der Definition der Potentialtheorie überhaupt nichts mehr anfangen kann.

2. Weitere Definitionen:

Seit langer Zeit suchten deshalb die Physiker nach einer neuen Definition für die Stabilität einer Bewegung. So hat Laplace folgenden Satz aufgestellt:

„Ein System ist stabil, wenn sich kein Punkt des Systems im Laufe der Zeit ins Unendliche entfernen kann.“

Offenbar ist diese Definition viel zu weit gefaßt. Man sieht, daß sie von einem Astronomen stammt. Danach können auf der Erde überhaupt nur stabile Vorgänge möglich sein. Z. B. wäre ein Flieger, der abstürzt, stabil; denn kein Punkt von ihm wird sich, wenn er auch noch so hart aufschlägt, ins Unendliche entfernen. Schon Lord Kelvin hat diese Definition von Laplace scharf kritisiert.

Am meisten hat sich E. Routh mit der Frage der Stabilität einer Bewegung befaßt. Er definiert:

„Eine Bewegung ist stabil, wenn sie sich bei einer beliebigen kleinen Störung nur wenig von der ungestörten Bewegung unterscheidet¹⁾“.

Nach den Lehren der modernen Mathematik ist es wohl richtiger zu sagen:

„Eine Bewegung ist stabil, wenn sie sich bei einer unendlich kleinen Störung nur unendlich wenig von der ungestörten Bewegung unterscheidet. Dies gilt auch für unendliche Zeit.“

3. Vorschlag einer neuen Definition:

Routh sowohl wie alle anderen Lehrbücher der Mechanik²⁾ wenden diese Definition nur auf die Lage des Körpers oder Systems an. Ein bewegtes System wird aber bestimmt durch Lage, Geschwindigkeit und Beschleunigung. Ich will nun die Stabilitätsdefinition getrennt auf alle drei Größen anwenden und dies als „dynamische Stabilität“ bezeichnen. Wir haben also zu setzen:

„Eine Lage (Geschwindigkeit, Beschleunigung) ist dynamisch stabil, wenn bei unendlich kleiner Störung sich die gestörte von der ungestörten Lage (Geschwindigkeit, Beschleunigung) unterscheidet.“

1) E. J. Routh, On the Stability of a Given State of Motion, London 1877, und E. J. Routh, Dynamik starrer Körper, II. Bd., Kap. VI.

2) Trefftz, Stabilität periodischer Vorgänge, Z. f. a. M. 1925, S. 473 ff.

gung) nur unendlich wenig unterscheidet auch nach unendlicher Zeit.“

Bei nach Null abnehmender Störung muß die Differenz zwischen gestörtem und ungestörtem System mindestens mit der gleichen Potenz abnehmen wie die Störung. Ich muß besonders hervorheben, daß nach dieser Definition ein System noch als stabil bezeichnet werden muß, wenn eine einmalige Störung dauernd verbleibt, aber nicht anwächst; denn die Störungen werden ja als unendlich klein vorausgesetzt¹⁾. Bei der Bestimmung der Lage ist es erlaubt, das System mit einem Zeitmaßstab zu messen, der sich unendlich wenig gegen den ungestörten Zeitmaßstab unterscheidet. Natürlich hat man auf die Freiheitsgrade des Systems zu achten und die Stabilitätsbetrachtungen für jeden Freiheitsgrad getrennt durchzuführen, wenn dies nötig sein sollte.

Am besten erkennt man diese Verhältnisse an der Bahn der Erde um die Sonne. Sie ist eine Ellipse. Wirkt nun eine Störung auf die Erde, so geht ihre Bahn in eine andere Ellipse über, die sich aber bei unendlich kleiner Störung nur unendlich wenig von der alten Bahn unterscheidet. Auch die Geschwindigkeiten und Beschleunigungen unterscheiden sich gegen früher nur unendlich wenig und sind deshalb sicher dynamisch stabil. Die Umlaufzeit der Erde wird sich durch die Störung etwas ändern. Wenn ich nun mit der ungestörten Umlaufzeit weiter messe, so wird sich die Lage der gestörten Erde immer mehr gegen die Lage der ungestörten Erde verschieben. Trotzdem nenne ich auch die Lage der Erde auf ihrer Bahn stabil; denn wenn ich mit der neuen gestörten Umlaufzeit messe, so entsprechen genau die alten Lagen den neuen Lagen. Diese neue Umlaufzeit unterscheidet sich aber nur unendlich wenig von der ungestörten Umlaufzeit, wenn die Störung unendlich klein war.

Schließlich nenne ich dynamisch stabil jedes System, das nach einer unendlich kleinen Störung wieder in die Werte der ungestörten Bewegung zurückkehrt. Dabei kann die „Gleichgewichtslage“ überschritten werden. Es entstehen dann Schwingungen, und alle Schwingungen nenne ich dynamisch stabil. Die Störung der Lage verschwindet wieder vollkommen, nämlich beim Durchschlagen der Gleichgewichtslage. Auch die Störung der Geschwindigkeit verschwindet, aber nicht im selben Augenblick, wie die Störung der Lage, sondern erst beim Umkehrpunkt der Schwingung. Trotzdem will ich solche Systeme dynamisch stabil nennen. In Fig. 3 sind die verschiedenen Bewegungsmöglichkeiten dynamisch stabiler und labiler Systeme zusammengestellt.

1) Treffitz bezeichnet diesen Fall als „halb-stabil“.

1. Die ursprüngliche Störung fällt stark ab. Wir können die Zeit angeben, wann die ungestörte Lage erreicht (oder überschritten) wird. Die Schwingungszeit T ist reell und endlich. Das System ist dynamisch stabil.

2. Die ursprüngliche Störung fällt exponentiell ab, doch verschwindet sie erst nach unendlicher Zeit. $T = \text{unendlich}$. Das System ist dynamisch stabil.

3. Die ursprüngliche Störung bleibt konstant. $T = \text{unendlich}$. Wir nennen diesen Zustand auch noch stabil.

4. Die Störung wächst proportional der Zeit an. $T = \text{unendlich oder imaginär}$. Das System ist labil.

5. Die Störung wächst exponentiell mit der Zeit an. $T = \text{imaginär}$. Das System ist stark labil.

Wir können durch Berechnen der Schwingungszeit für kleine Schwingungen um die ungestörte Lage entscheiden, ob wir ein dynamisch stabiles oder labiles System vor uns haben. Reelle Schwingungszeit gibt Sinusfunktion, also sicher dynamische Stabilität, während imaginäre Schwingungszeit zur Hyperbelfunktion führt und damit die dynamische Labilität beweist. Nur wenn die Schwingungszeit unendlich wird, so ist die

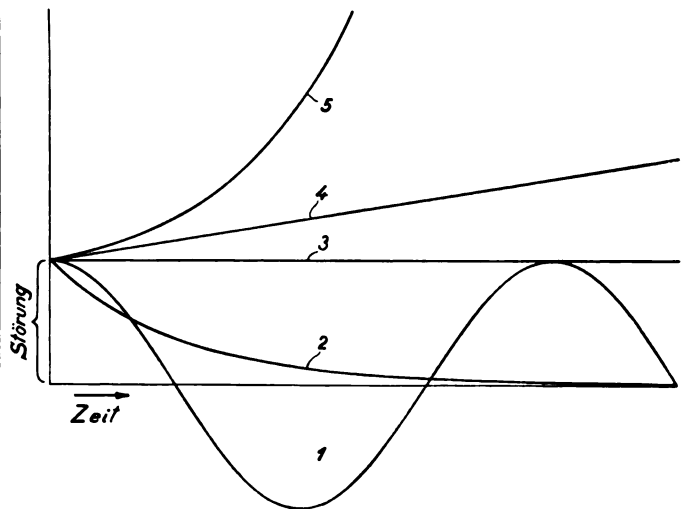


Fig. 3.

Lösung nicht eindeutig, denn dies kann im Falle 2, 3 und 4 erfolgen. Es hat dann eine nähere Untersuchung einzusetzen. Diese Untersuchungen nach Fig. 3 hat man aber nicht nur für die Lage, sondern auch für die Geschwindigkeit und die Beschleunigung des Systems aufzustellen.

Getrennt von dieser dynamischen Stabilität wollen wir noch die energetische Stabilität des Systems untersuchen. Ich definiere zu diesem Zwecke:

„Ein System ist für den betrachteten Freiheitsgrad energetisch stabil, wenn die lebendige Energie für diesen Freiheitsgrad konstant bleibt oder abnimmt. Ein System ist für den betrachteten Freiheitsgrad energetisch labil, wenn durch den gegebenen Energiefluß die lebendige Energie für diesen Freiheitsgrad zunimmt.“

Diese Trennung von dynamischer und energetischer Stabilität ist von großer Wichtigkeit, da sie Klarheit in die Auffassungen bei den verschiedenen Schriftstellern bringen soll. Ist die Geschwindigkeit eines Systems labil, so ist es sicher auch energetisch labil. Wenn aber nur die Lage labil und die Geschwindigkeit stabil ist, so kann das System energetisch stabil sein. Aber ein dynamisch vollkommen stabiles System kann trotzdem energetisch labil sein, wenn es nämlich Schwingungen ausführt. In Fig. 4 sind drei typische Kurven von dynamisch stabilen Systemen dargestellt, die um die Gleichgewichtslage, d. h. die Lage der ungestörten Bewegung, pendeln. Bei Kurve 1 wird dem System dauernd Energie entzogen; die Amplitude der Pendelungen nimmt ab, das System ist auch energetisch stabil. Bei Kurve 2 bleibt die zugeführte Störungsenergie erhalten, und damit behält die

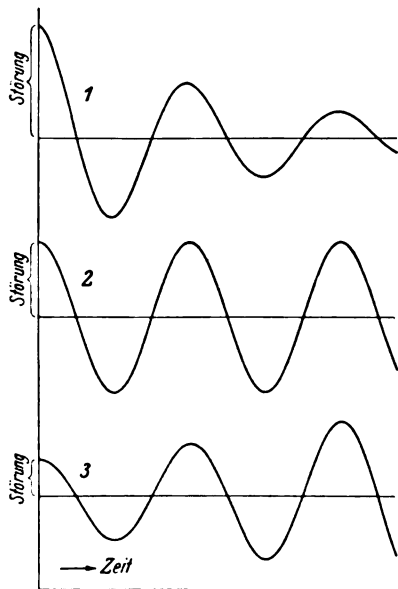


Fig. 4.

Störungsamplitude ihren anfänglichen Wert dauernd bei. Ich will betonen, daß ich dies System energetisch noch stabil nenne. Bei Kurve 3 wächst die Amplitude der anfänglichen Störung dauernd an. Dies ist möglich, wenn durch irgendeine Energiequelle in das System Energie hineingeleitet wird, nachdem durch eine kleine Störung eine Schwingung angeregt wurde. Dieses

System ist energetisch labil. Man sieht, daß die energetische Labilität etwas ganz anderes ist als die dynamische Labilität. Die allgemeine Definition von Stabil und Labil können wir immer gebrauchen. Zwischen dem stabilen und labilen Fall steht immer der Grenzfall, daß die einmalige Störung in ihrer Größe dauernd erhalten bleibt. Ich nenne diesen Grenzfall noch stabil.

In der mathematischen Darstellung hat die allgemeinste Störungsgleichung folgende Form, wenn L die Differenz zwischen der gestörten und ungestörten Lage bedeutet:

$$L = A_1 \cdot e^{\lambda_1 t} + \dots + B_1 \cdot e^{\alpha_1 t} \cdot e^{\pm i \omega_1 t} + \dots + C_1 t + \dots + C_n t^n + D_1 t_1 \cdot e^{\pm i \nu_1 t} + \dots$$

Sind A, B, C, D endliche Konstanten, so sieht man sofort:

1. Die Lage ist dynamisch stabil, wenn sämtliche λ negativ oder Null und sämtliche ω und ν reell sind. Die Konstanten C müssen sämtlich Null sein. Dagegen können die Werte α positiv, negativ oder Null sein und die Konstanten D beliebige endliche Werte haben.

2. Das System ist energetisch stabil, wenn sämtliche λ negativ oder Null sind, sämtliche α negativ oder Null sind und sämtliche D Null sind. Dagegen kann C_1 einen beliebigen endlichen Wert haben, doch C_2 bis C_n müssen wieder Null sein. Solange nur Glieder mit reellen Exponenten vorkommen, ergibt die energetische Untersuchung nichts wesentlich Neues. Sobald aber Glieder mit $i\omega$ und $i\nu$ vorhanden sind, wird durch die getrennte Untersuchung von dynamischer und energetischer Stabilität der ganze Vorgang erst richtig beleuchtet¹⁾.

Bisher haben wir den Begriff des indifferenten Gleichgewichtes gar nicht gebraucht. Man sollte denken, daß er am besten für den Grenzfall passen würde, der zwischen stabilem und labilem Gleichgewicht steht. Dies würde sich aber mit den bisherigen Darstellungen der Mechanik in keiner Weise decken, wie ich an einigen Beispielen zeigen will. Deshalb schalte ich lieber den ganzen Begriff des indifferenten Gleichgewichtes aus.

4. Anwendung der neuen Stabilitätsdefinition:

Ich will hiermit an einigen Beispielen untersuchen, wieweit die obigen Definitionen brauchbar sind. Ich hoffe, dabei auch die Ursache der Streitigkeiten aufdecken zu können, die häufig über die Abgrenzung der Stabilität entstehen. Gehen wir von dem einfachsten Falle, nämlich dem der gewöhnlichen Pendelschwingung aus:

1) Die mathematische Diskussion findet sich ausführlich bei Routh.

Liegt der Schwerpunkt unter dem Aufhängepunkt, so ändert ein unendlich kleiner Anstoß die Amplitude nur unendlich wenig. Dadurch ändern sich Beschleunigung, Geschwindigkeit und Weg nur unendlich wenig. Das Pendel mit tiefer liegendem Schwerpunkt ist also dynamisch vollkommen stabil. Die Periode ist erst recht stabil, da sie von der Amplitude nur in einem Korrekturglied abhängt. Energetisch ist das Pendel auch stabil; die Amplitude der Störung kann nur die gleiche bleiben. Praktisch wird sie durch Reibung immer abnehmen.

Nun setze ich den umgekehrten Fall, nämlich daß der Schwerpunkt oberhalb des Aufhängepunktes liegt. Durch einen unendlich kleinen Anstoß fällt das Pendel um. Dabei wachsen die Amplitude, die Geschwindigkeit und die Beschleunigung stetig. Alle drei Größen sind labil. Das Pendel ist dynamisch vollkommen labil. Die Schwingungszeit für kleine Schwingungen wird imaginär:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{-l}{g}}$$

Pendellänge l und Erdschwere g sind entgegengesetzt gerichtet! Auch die Energie ist labil; denn die lebendige Energie des Pendels nimmt beim Umschlagen stetig zu. In diesem einfachsten Falle sagt also die ganze Betrachtung nichts Neues aus.

Nun wählen wir ein Pendel, das in seinem Schwerpunkt aufgehängt ist. Es sei zuerst in Ruhe, und dann wirke ein kleines störendes Drehmoment. In diesem Augenblick ändert sich die Drehbeschleunigung, um nach der Störung wieder auf den alten Wert (Null) zurückzugehen. Die Beschleunigung ist also sicher stabil. Die Drehgeschwindigkeit ändert sich bei der Störung, aber bei unendlich kleiner Störung nur unendlich wenig. Auch in unendlicher Zeit bleibt diese Änderung unendlich klein. Die Drehgeschwindigkeit ist also auch noch stabil. Dagegen ist die Lage des Pendels jetzt labil; denn wenn sich auch die Drehgeschwindigkeit nur unendlich wenig ändert, so braucht man nur eine unendlich lange Zeit zu warten, und das Pendel hat sich gegen die ursprüngliche Lage völlig verdreht. Die Schwingungszeit wird für diesen Fall unendlich. Dynamisch ist also das Pendel teils stabil, teils labil. Dagegen ist es energetisch vollkommen stabil; denn eine kleine Störung kann nur kleine Energieänderungen hervorbringen. Wenn etwas Reibung vorhanden ist, wie dies in der Praxis immer der Fall ist, so wird die Störungsenergie wieder aufgezehrt. Dieser Fall, wenn Schwerpunkt und Aufhängepunkt zusammenfallen, wurde bisher als indifferentes Gleichgewicht bezeichnet. Aus

vorliegendem Falle geht hervor, daß dieser Begriff gar nicht mehr gebraucht wird. Er hebt sich dadurch von selbst ab, daß nur der Weg labil ist, während Geschwindigkeit und Beschleunigung stabil sind. Auch ist aus diesem Beispiel zu sehen, daß man vorsichtig sein muß, wenn die Schwingungszeit unendlich wird. Es ist dann möglich, daß das System dynamisch nicht mehr vollkommen stabil ist.

Betrachten wir nun die Planetenbewegungen: Ellipse, Hyperbel, Parabel.

Die Bahn der Ellipse ist sicher dynamisch stabil, sowohl nach Beschleunigung, Geschwindigkeit und Lage. Auch die Periode des Umlaufs ist stabil. Energetisch ist die Ellipsenbahn auch stabil; denn durch eine kleine Störung ändert sich die Energie nur wenig.

Anders verhält sich die Hyperbelbahn: z. B. die Bahn eines Kometen. Die Beschleunigung ist allerdings auch stabil, ebenso die Geschwindigkeit; denn beide ändern sich nur unendlich wenig gegen die ungestörte Bewegung bei unendlich kleiner Störung. Dagegen ist die Lage labil; denn der Komet kann, wenn er unter einem noch so wenig geänderten Winkel das Sonnensystem verläßt, in entsprechend langer Zeit eine völlig andere Lage bekommen. Die Periode ist imaginär. Die Energie ist aber stabil, denn sie wird sich nur unendlich wenig ändern bei unendlich kleiner Störung.

Nun betrachten wir die Parabel, die zwischen Ellipse und Hyperbel liegt. Durch eine unendlich kleine Störung kann ihre Bahn je nach dem Sinne der Störung zu einer Ellipse oder zu einer Hyperbel werden. Wir haben dann aber völlig andere Beschleunigungen, Geschwindigkeiten und Lagen. Die Parabelbahn ist also dynamisch völlig labil. Die Umlaufzeit bei der Parabelbahn ist unendlich. Dieses Beispiel mahnt wieder zur Vorsicht bei unendlicher Schwingungszeit. Energetisch ist die Parabelbahn ebenfalls labil. Eine kleine Störung kann große Änderungen in dem Verhältnis zwischen potentieller und kinetischer Energie hervorbringen.

Bei den bisherigen Beispielen wären wir noch ohne den Begriff der energetischen Stabilität ausgekommen. Jetzt sei aber ein etwas schwierigerer Fall herausgegriffen, nämlich ein Kreisel, der auf seiner Spitze tanzt. Wir werden sehen, daß gerade hier die scharfe Unterscheidung zwischen dynamischer und energetischer Stabilität von Nutzen sein wird. Man denke sich den Kreisel, der um seine Figurenachse rotiert, völlig reibungsfrei aufgehängt. Im ersten Falle soll der Schwerpunkt unterhalb des Aufhängepunktes liegen, im zweiten Falle oberhalb des Aufhängepunktes. Beide Kreisel machen unter der Wirkung der Schwerkraft einen Präzessionskegel um die Vertikale, dessen Öffnungswinkel konstant ist.

Dynamisch sind beide Kreisel sicher stabil, wenn sie schnell rotieren; denn sowohl Beschleunigung wie Geschwindigkeit, Lage und Periode ändern sich nur unendlich wenig bei einem unendlich kleinen Anstoß. Allerdings wird bei dem Kreisel mit höherliegendem Schwerpunkt verlangt, daß der Kreiselimpuls den Wert

$$I^2 = 4 \Theta_A \cdot G s$$

I = Kreiselimpuls

Θ_A = Trägheitsmoment um eine Äquatorachse

$G s$ = Schweremoment (Fig. 5)

nicht unterschreitet. Fällt der Impuls unter diesen Wert, so wird der Kreisel mit höherliegendem Schwerpunkt dynamisch labil und fällt um. Ein Kreisel mit tieferliegendem Schwerpunkt kann überhaupt nicht dynamisch labil werden.

Bei der Energiebetrachtung ist aber Vorsicht anzuraten. Dem Kreisel mit tieferliegendem Schwerpunkt müssen wir Energie entziehen, damit eine Präzessionsbewegung zur Ruhe kommt. Denn die Gleichgewichtslage besitzt ein Minimum der potentiellen Energie. Dagegen müssen wir dem Kreisel mit höherliegendem Schwerpunkt Energie zuführen, damit seine Amplituden kleiner werden und er in seiner Gleichgewichtslage, die ein Maximum der potentiellen Energie hat, zur Ruhe kommt. Haben wir also Energieverluste, so wirken diese energetisch stabil beim tieferliegenden Schwerpunkt und energetisch labil beim höherliegenden Schwerpunkt.

Die Stabilitätsbetrachtung wird aber viel interessanter, wenn man dem Kreisel unten eine abgerundete Spitze gibt, auf der er tanzt. Die

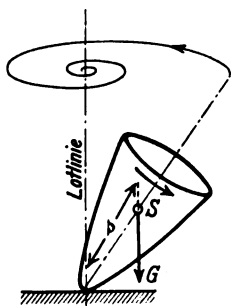


Fig. 5.

Reibung wächst dadurch, aber dynamisch wird dabei nichts geändert. Der Kreisel bleibt dynamisch völlig stabil, solange er nur schnell genug läuft. Aber die energetischen Betrachtungen werden völlig anders, und wir werden sehen, daß hier die Reibung zu einem Aufrichten des Kreisels führen kann (Fig. 5), wie dies vom Spielkreisel her bekannt ist. In Fig. 6 ist die Spitze des Kreisels vergrößert wiedergegeben. Wir nehmen an, daß die Spitze eine Halbkugel sei,

die in einer runden Pfanne laufe. Wäre keine Reibung vorhanden, so würde der Kreisel einen regulären Präzessionsumlauf um die Lotlinie machen, wobei der Neigungswinkel der Figuren- achse gegen die Lotlinie konstant bleiben würde. Wir zerlegen nun die Kreisdrehung u , die annähernd in die Figuren- achse fällt, in zwei Komponenten, eine vertikale u_1 und eine horizontale

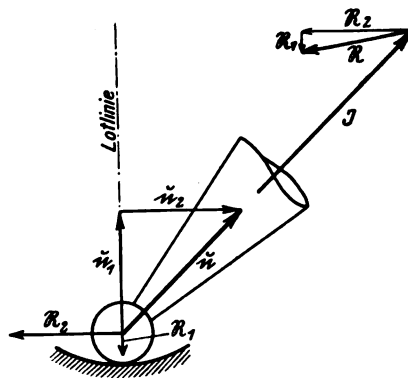


Fig. 6.

u_2 . Die vertikale Komponente bewirkt eine bohrende Reibung R_1 . Diese ist sicher bei einer Lagerung nach Fig. 6 sehr klein, da Kugel und Schale sich nur in einem Punkte berühren. Dagegen bewirkt die horizontale Drehkomponente ein entgegengesetztes Reibungsmoment R_2 , das bei dem Durchmesser der Spitze von 4 bis 5 mm immerhin erheblich ist. Das Reibungsmoment (R) setzt sich mit dem Kreiselimpuls $\mathfrak{J}$ nach Fig. 6 zusammen und bewirkt, daß der Impuls sich nach der vertikalen Richtung hin verschiebt. Da die Figuren- achse des Kreisels annähernd dem Impuls folgt, so stellt auch sie sich mit der Zeit in die vertikale Lage. Dabei ist es völlig gleichgültig, ob der Kreisel im rechten oder linken Sinne umläuft, denn man kann das Diagramm ebenso gut für negativen Impuls und negative Rotation aufzeichnen. Auch ist es gleichgültig, ob der Schwerpunkt oberhalb oder unterhalb des Unterstützungspunktes liegt. Die nötige Arbeitsleistung wird der kinetischen Energie des Kreisels entnommen. Der Kreisel ist also energetisch stabil.

Ausschlaggebend für die Reibungserscheinung ist die Form der Kreisel- spitze und der Auflagepfanne. Wählt man z. B. nach Fig. 7 eine kugelförmige Spitze, die in einer kegelförmig ausgeschliffenen Pfanne ruht, so wird die vertikale Reibung (R_1) groß, weil die Kugel auf einem Kreisring in der Pfanne aufliegt. Dagegen wird die Reibung (R_2) jetzt klein. Wie das Vektordiagramm der Fig. 7 zeigt, wird nun der Kreisel- impuls ($\mathfrak{J}$) nach unten weggedreht. Da ihm die Kreisel- achse folgt, so wächst bei dieser Auflagepfanne die Präzessionsamplitude durch die

Reibung an (ein Spielkreisel, der zwischen Pflastersteine gerät, fällt um!). Der Kreisel ist jetzt energetisch labil. „Es kommt also auf das Verhältnis von bohrender und gleitender Reibung

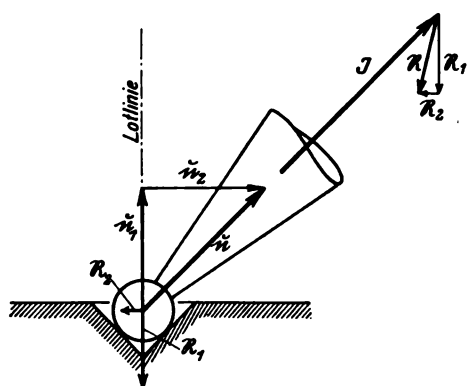


Fig. 7.

an, ob ein Kreisel durch die Wirkung der Reibung aufgerichtet oder umgelegt wird, ob er energetisch stabil oder labil ist.“

Ein Vorführungskreisel, an dem man diese Erscheinung gut zeigen kann, ist in Fig. 8 dargestellt. Der Schwungring (a) kann auf der Achse (b) herauf- und herunterschraubt werden,

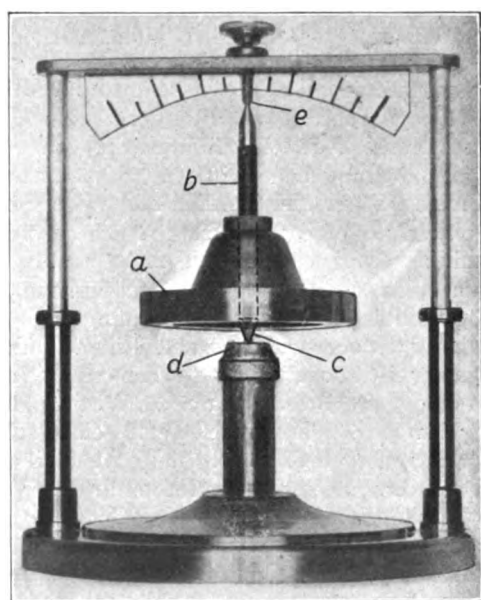


Fig. 8.

so daß man den Schwerpunkt oberhalb und unterhalb des Aufhängepunktes verlegen kann. Die untere Spitze (c), die den Kreisel trägt, kann ausgewechselt werden. So kann man Versuche mit verschiedenen Spitzenformen ausführen und die Einwirkung der Reibung, die bei stumpfer Spitze besonders groß wird, feststellen. Die

untere Pfanne (d), auf der die Kreiselspitze aufliegt, kann ebenfalls ausgewechselt werden, und man kann Pfannen nach Fig. 6 und 7 einsetzen. Die obere Pfanne (e) hält die obere Kreiselspitze während des Aufziehens. Sie wird bei dem Experiment zurückgezogen, so daß der Kreisel auf der unteren Spitze frei tanzen kann.

Folgende beide Versuche sind besonders lehrreich:

1. Man legt den Schwerpunkt oberhalb des Unterstützungspunktes. Der Kreisel ist labil, wenn er nicht rotiert. Bei schneller Drehung wird er dynamisch vollkommen stabil. Wenn der Kreiselimpuls aber unter den Wert $4\Theta_A Gs$ sinkt, wird der Kreisel dynamisch labil. Man legt nun den Kreisel mit einer abgerundeten Spitze auf eine flache Auflagepfanne nach Fig. 6. Dann ist er energetisch stabil. Zieht man nun den Kreisel auf und erteilt ihm eine kräftige Störung, so beschreibt er einen Präzessionskegel um die Vertikale und richtet sich dabei langsam auf. Der Kreisel ist sowohl dynamisch wie energetisch stabil. Durch die Reibung verliert er aber an Drehgeschwindigkeit und der Kreisel, der sich eben erst aufgerichtet hat, fällt plötzlich mit einer Torkelbewegung um. Energetisch ist er wohl noch stabil, aber dynamisch ist er jetzt labil, da der Kreiselimpuls durch den Reibungsverlust unter die Stabilitätsgrenze gesunken ist.

2. Nun nehme man denselben Kreisel und lege den Schwerpunkt tiefer. Dann ist der Kreisel dynamisch immer stabil, sowohl wenn er läuft, wie wenn er nicht läuft. Zieht man nun den Kreisel auf und setzt ihn in eine Kegelpfanne nach Fig. 7, so ist er energetisch labil. Wenn man jetzt dem Kreisel eine kleine Störung erteilt, so wächst diese Störung stetig an. Der Kreisel macht Präzessionsbewegungen um die Vertikale und legt sich dabei immer mehr um. Er ist dynamisch stabil, aber energetisch labil. Durch die Reibung sinkt jedoch die Drehgeschwindigkeit und gleichzeitig die Reibung. Kurz bevor der Kreisel stehen bleibt, richtet er sich plötzlich wieder auf; denn er ist ja dynamisch stabil. In den Wirrwar der Erscheinungen läßt sich sofort die nötige Ordnung bringen, wenn man zwischen dynamischer und energetischer Stabilität unterscheidet.

Ganz ähnliche Überlegungen können wir auch bei der Nutation des kräftefreien, unsymmetrischen Kreisels anstellen. Auch hier sind wir durch die Trennung von dynamischer und energetischer Stabilität aller Schwierigkeiten enthoben. Sind A, B und C die Hauptträgheitsachsen des Körpers, so wissen wir, daß die Nutationen um die Achse des mittleren Trägheitsmomentes (B) labil sind. Dagegen sind die Achsen des größten Trägheitsmomentes (A) und des kleinsten Trägheitsmomentes (C) stabile

Nutationsachsen. Dies gilt aber nur für die dynamische Stabilität, obwohl dies in keinem einzigen Lehrbuch erwähnt wird. Energetisch verhalten sich die Nutationen um die größte Trägheitsachse (A) und die kleinste Trägheitsachse (C) sehr verschieden. Denn die potentielle Energie, die von den Zentrifugalkräften herührt, ist um die A -Achse ein Minimum und um die C -Achse ein Maximum. Die Reibung wird also die Nutationen der A -Achse verkleinern, dagegen die Nutationen der C -Achse anwachsen lassen.

Man könnte viele Beispiele aus der Kreiseltheorie anführen, doch will ich mich hier darauf beschränken, auf die Einschienenbahn hinzuweisen. Sie ist bei nichtlaufendem Kreisel statisch labil. Durch Einbau eines genügend starken Kreisels wird sie dynamisch stabil. Aber energetisch bleibt sie labil, und der stärkste Kreisel kann das Umfallen nicht verhindern; denn die Gleichgewichtslage hat ein Maximum der Energie. Erst durch den Einbau eines Motors, der dem System Energie zuführt, wird die Einschienenbahn auch energetisch stabil.

Ganz ähnlich gestalten sich die Betrachtungen bei allen schwingenden Systemen. Sie können dynamisch vollkommen stabil sein und trotzdem energetisch sowohl stabil wie labil, je nachdem ob Energie aus dem System herausgenommen oder in das System hineingepumpt wird. Eine Schaukel z. B. ist dynamisch immer stabil. Wenn sie aber durch Schaukelbewegungen entsprechend angetrieben wird, so kann sie energetisch labil werden. Gekoppelte elektrische Schwingungskreise sind dynamisch sicher stabil. Sie können aber durch Rückkopplung energetisch labil werden, wie jeder Rundfunkhörer weiß.

Den Begriff der Stabilität wendet man auch bei Schiffen und Flugzeugen an. Ich wähle als Beispiel ein Luftschiff. Sein Schwerpunkt hat das Bestreben, sich in gerader Linie weiterzubewegen. Da der Widerstand von vorne kommt und der Antrieb in der Längsrichtung des Schiffes erfolgt, so ist Gleichgewicht vorhanden. Erfährt nun das Schiff durch eine kleine Störung eine Drehung, so wird sich der Schwerpunkt weiter geradeaus bewegen, aber der Luftwiderstand verschiebt sich und drängt das Luftschiff in eine neue Richtung. Es kommt nun darauf an, ob die Resultante der Widerstände vor oder hinter dem Schwerpunkt des Schiffes angreift. Im ersteren Falle sucht der Luftwiderstand das Schiff immer mehr aus seiner Richtung herauszudrehen, wenn es einmal eine kleine Störung erfahren hat. Die Beschleunigung, die Geschwindigkeit und der Weg des Schiffes sind labil. Das Schiff ist dynamisch und energetisch labil und wird sich schwer steuern. Liegt dagegen der Widerstandspunkt hinter dem Schwerpunkt, so

entsteht ein Drehmoment, welches das Schiff in die Richtung seiner augenblicklichen Bewegung zurückzudrehen sucht. Das Schiff wird also einige Male hin und her pendeln und in seiner augenblicklichen Bewegungsrichtung, die aber von der ursprünglichen etwas abweichen kann, zur Ruhe kommen. Die Beschleunigung ist also stabil; auch die Geschwindigkeit hat sich in ihrer Richtung bei einem unendlich kleinen Anstoß unendlich wenig geändert, ist also auch stabil. Dagegen ist der Weg des Schiffes labil, denn nach entsprechend langer Zeit hat sich das Schiff durch die kleine Änderung der Geschwindigkeitsrichtung von seiner ungestörten Bahn völlig entfernt. Deshalb kann man kein noch so gut gebautes Schiff (oder Torpedo) auf ein Ziel losschicken und erwarten, daß es ohne Steuerung und ohne Kompaß richtig ankommt. Man benötigt eine „automatische Steuerung“, um auch den Weg des Schiffes oder Torpedos zu stabilisieren.

Schließlich gebraucht man den Ausdruck „Stabil“ auch bei Strömungen von Flüssigkeiten. Bei einer laminaren Strömung stellen sich dieselben Stromlinien nach einer kleinen Störung wieder ein, und man nennt sie deshalb stabil. Mit unserer neuen Definition stimmt dies insoweit überein, daß Beschleunigung, Geschwindigkeit und Energie stabil sind; denn jede kleine Störung dieser Größen klingt wieder ab. Dagegen ist der Weg des einzelnen Flüssigkeitsteilchens labil, denn eine kleine Störung kann den Weg eines Teilchens völlig ändern. Nach der alten Definition der Potentialtheorie wäre eine solche Bewegung als indifferent zu bezeichnen, und man erkennt hier deutlich den Widerspruch des bisherigen Wortgebrauches. Nach der neuen Definition kann ein Irrtum nicht mehr vorkommen, da stets hinzugesetzt werden muß, ob die Stabilität sich auf Beschleunigung, Geschwindigkeit oder Lage bezieht. Eine turbulente Strömung ist dynamisch natürlich völlig labil; denn eine kleine Störung kann die Wirbelbildung völlig ändern. Trotzdem kann eine solche Strömung energetisch sowohl stabil wie labil sein.

Der Kern meiner ganzen Ausführungen besteht darin, daß ich zwischen dynamischer und energetischer Stabilität unterscheide und die dynamische Stabilität wiederum prüfe in bezug auf die Lage, Geschwindigkeit und Beschleunigung des Körpers. Man erkennt dabei, daß bei Bewegungen gleichzeitig die eine Größe stabil und die andere Größe labil sein kann. Nur die Einzelbetrachtung der verschiedenen Größen gibt ein klares Gesamtbild für das Verhalten des Körpers. Ich hoffe, daß durch eine solche Abgrenzung viele Unklarheiten vermieden werden können.

(Eingegangen 7. Juli 1930.)

Zur Theorie des Hörens.

Über das Richtungshören bei einer Zeitdifferenz oder Lautstärkenungleichheit der beiderseitigen Schalleinwirkungen.

(Mitteilung aus dem k. ung. Telegraphentechnischen Versuchsamte, Budapest.)

Von Georg v. Békésy.

(Schluß.)

5. Die Richtungsaddition zweier gleichlauter Schallbilder.

Stellt man mittels der Schaltung in Fig. 9 zwei gleichlaute Schallbilder verschiedener Richtung her und stellt S_1 auf die zweitunterste Stufe, so daß beide Schallbilder gleichzeitig ertönen, so setzen sich die beiden Schallbilder im allgemeinen zu einem einzigen Schallbild zusammen, dessen Richtung nun untersucht werden soll.

Zunächst fragt es sich, ob das Trommelfell mit der Gehörknöchelkette imstande ist, die in diesem Falle in kurzem Zeitabstand nacheinander eintreffenden beiden Knallimpulse unabhängig voneinander den Nerven zu übertragen. Um dies zu prüfen, schaltet man z. B. von den vier Fernhörern den zweiten und vierten aus, so daß man nur links zwei aufeinander folgende Knallimpulse erhält. Sind beide Fernhörer gleichartig gepolt, und die beiden Röhrenlängen gleich, so daß die beiden Knalle zu gleicher Zeit das Trommelfell erreichen, so tritt die der Schallstärkenverdopplung entsprechende Lautstärkerhöhung ein. Verschiebt man nun aber eine der Röhren, so nimmt die Lautstärke merklich ab und erreicht im Durchschnitt bei etwa 21 cm ein Minimum. Bei einer weiteren Vergrößerung der Verschiebung nimmt die Lautstärke zu, um bei 42 cm ihren ursprünglichen Wert wiederum zu erreichen, worauf wiederum periodisch eine Schwächung eintritt, jedoch in kleinerem Maße wie vorher.

Diese Erscheinung rührt davon her, daß das Trommelfell ein resonanzfähiges System darstellt mit einer Eigenschwingung von ungefähr 800 Hz¹⁾ und mittlerer Dämpfung, so daß es bei einer Knalleinwirkung gedämpfte Schwingungen ausführt, wobei sämtliche Schwingungen zur Lautstärkeempfindung beitragen, da die Lautstärkeempfindung eine längere Zeit braucht, um sich vollständig auszubilden. Besteht nun zwischen den beiden sich folgenden Knallen eine Zeitdifferenz, die der halben Periodenzahl der gedämpften Eigenschwingung des Trommelfelles entspricht, in unserem Falle etwa 21 cm Schallweglänge, so kompensieren sich der größte Teil der Schwingungen, was einer Lautstärkevermin-

derung gleichkommt, die sich periodisch im Abstände von 42 cm wiederholt. Mit zunehmender Zeitdifferenz wird die Lautstärkeverminderung immer kleiner, da eine immer kleinere Zahl von Schwingungen kompensiert wird.

Von der Schallstärke des verwendeten Knalles ist die Röhrenverschiebung bei der sich die Lautstärkevermindernungen wiederholen unabhängig.

Durch diese Wirkung des Trommelfelles wird die Richtung des zusammengesetzten Schallbildes bei einem Knall etwas beeinflusst, ohne daß sich damit der Charakter der Schallbildzusammensetzung ändert. Ist die Lautstärkenänderung sehr stark, so rührt sie nicht von dem Trommelfell, sondern von den Zupfschwingungen der Fernhörmembran her.

Stellt man nun in der Schaltung in Fig. 9, bei gleicher Polung sämtlicher Fernhörer mittels des Schalters S_2 in beiden Röhrensystemen, beiderseitige Lautstärkengleichheit her, stellt die Röhren so ein, daß in jedem Röhrensystem ein Schallbild in der Mitte entsteht, so tritt beim Zusammenschalten der Schallbilder keine Verschiebung aus der Mitte ein. Auch dann nicht, wenn das eine Schallbild zeitlich gegen das andere verschoben wird, indem man die beiden Röhren des einen Systemes gleichzeitig um den gleichen Betrag verschiebt.

Verschiebt man dagegen das Schallbild des einen Röhrenpaares in die Knickstelle der Schallbahn, das Bild des anderen Röhrenpaares in die Knickstelle der anderen Seite, so verschiebt sich das zusammengesetzte Schallbild bei einer Verschiebung des einen Röhrenpaares genau wie beim gewöhnlichen Richtungshören von der einen Knickstelle über die Mitte zur anderen Knickstelle. Dabei ist der Zeitabstand zwischen den beiden Knickstellen der gleiche wie beim gewöhnlichen Richtungshören, und auch sonst ist in gar keiner Weise festzustellen, daß man es mit einem zusammengesetzten Bilde zu tun hat. Die Verschiebungen des zusammengesetzten Schallbildes sind auch den Verschiebungen des Röhrenpaares proportional. Stellt man die beiden einzelnen Schallbilder nicht in die Knickstellen der Schallbahn, sondern gibt ihnen eine geringere Ablenkung von der Mitte, jedoch beide symmetrisch nach rechts und links, so wandert das zusammengesetzte Schallbild bei Verschiebung des einen Röhrenpaares stetig von der Richtung des einen einzelnen Bildes zu der des anderen hinüber, wobei die Größe der dazu nötigen Röhrenverschiebung wiederum 2λ beträgt.

Die genaueren zeitlichen Zusammenhänge beim Zusammensetzen eines in der Mitte befindlichen Schallbildes mit einem in der linken Knickstelle befindlichen, sind in Fig. 14 dargestellt, wo jeder Knall durch einen Pfeil auf der Zeit-

¹⁾ Joachim Tröger, Physik. Zeitschr. 31, 26, 1930.

linie angegeben ist, die linksseitigen schwarz, die rechtsseitigen weiß. Die obere Zeitlinie bezieht sich auf das obere Röhrenpaar, wo die beiden Knalle gleichzeitig eintreffen, so daß das Schallbild sich in der Mitte befindet. Im unteren Röhrenpaar trifft der linksseitige Knall früher ein und das Schallbild befindet sich auf der linken Seite. Beim Zusammenschalten befindet sich das Bild auf der linken Seite an der Knickstelle, da

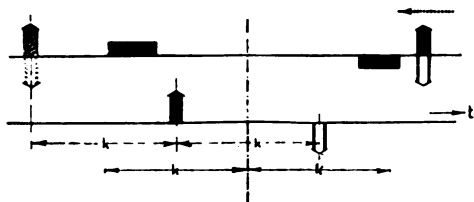


Fig. 14. Zusammensetzung eines in der Mitte und in der Knickstelle befindlichen Schallbildes.

das mittlere Bild verhältnismäßig spät eintrifft, so daß es von dem seitlichen verdeckt wird. Beim Verschieben des mittleren Bildes, wie es durch den gestrichelten Pfeil angedeutet wird, bleibt zunächst das zusammengesetzte Bild seitlich liegen, und erst wenn der zeitliche Abstand der beiden linksseitigen, schwarz angedeuteten Knalle $1,5\lambda$ beträgt, beginnt ein Wandern des Bildes. Dieses hält vollkommen gleichmäßig an bis zu einer Verschiebung um 2λ , von wo ab das Bild in der Mitte stehen bleibt, da nun das mittlere Bild zuerst eintrifft und damit das seitliche verdeckt.

Meist setzt der Beginn der Wanderung scharf und reproduzierbar ein und hört ebenso bestimmt nach der Verschiebung von 2λ auf. Doch trifft dies nicht immer zu, denn es kann vorkommen, daß man das mittlere Bild schon bedeutend mehr vorgeschoben hat ohne daß ein Wandern einsetzt, bis dann meist plötzlich ohne irgendeinen äußeren Einfluß, das Bild an jene Stelle springt, die es bei der regelmäßigen Wanderung einnehmen würde. Nach einiger Übung gelingt es meist, dieses Springen des Schallbildes willkürlich zu bewirken oder zu unterdrücken. In der Fig. 14 sind durch die schraffierten Flächen jene Zeitgebiete angegeben, bei denen es meist leicht gelingt, durch zeitweises Unterdrücken einer der Schallbilder ein Hin- und Herspringen des zusammengesetzten Schallbildes zu erzeugen. Verschiebt man das mittlere Schallbild in die schraffierte Fläche rechts oben, so springt das Schallbild von der Knickstelle der linken Seite etwas gegen die Mitte, während im Falle der schraffierten Fläche links, es von der Mitte etwas nach links springen kann. Beim Springen tritt dabei keine Lautstärkenänderung ein, nur der Charakter des

Bildes ändert sich etwas, jedoch nur in dem Maße, wie es bei der entsprechenden Richtungsänderung auch eintritt. In dem Gebiet zwischen den beiden schraffierten Flächen findet eine vollkommen stetige Verschiebung des Bildpunktes statt.

Diese Verdeckung einzelner Erscheinungen, durch das Wandern der Aufmerksamkeit, die besonders leicht gelingt, wenn man die Aufmerksamkeit auf eine gewisse Erscheinung einstellt und die andere allmählich hinzufügt, ist in der Psychologie wohlbekannt.

Sie tritt immer beim Zusammenfassen mehrerer Komponenten auf, wobei je nach Stimmung ein Zusammensetzen der Komponenten überhaupt nicht gelingt oder eine oder mehrere der Komponenten wegbleiben oder, falls die zusammengesetzte Erscheinung etwas Bekanntes und Angewöhntes darstellt, einzelne Komponenten sogar willkürlich ergänzt werden können. So erwähnt z. B. Carl Stumpf¹⁾, daß beim synthetischen Herstellen von Sprachlauten, besonders dann, wenn die richtigen Intensitätsverhältnisse der einzelnen Tonkomponenten noch nicht ganz getroffen sind, oft das Zusammensetzen zu einem Sprachlaut trotzdem gelingt, während kurze Zeit darauf von selbst ein vollkommener Zerfall eintritt.

Auch beim experimentellen Herstellen von Schallrichtungen durch Zeitdifferenz erscheint das Schallbild stets in einer durch die Lautstärke bestimmten Entfernung vom Kopfe. Beim wirklichen räumlichen Hören wird die Entfernung des Schallbildes durch andere Momente bestimmt und die obige Entfernungskomponente wird unterdrückt.

In welchem starken Maße durch Angewöhnung an eine gewisse Erscheinungsform einzelne Komponenten unterdrückt und ergänzt werden können, zeigen am besten die Verständlichkeitsmessungen der Fernsprechtechnik, wo bei einem in Silben zerlegten Text bei einer starken Verzerrung bis zu 30 Proz. der Silben falsch verstanden werden und trotzdem beim fließenden Lesen eines zusammenhängenden Textes eine ganz einwandfreie Verständigung eintritt.

Mit der Angewöhnung hängt es zusammen, daß beim Darbieten einer neuen Erscheinung meist die zuerst beobachtete Kombination der Komponenten derart festgehalten wird, daß es nur mit Mühe gelingt, den Beobachter mit einer anderen Kombination bekannt zu machen.

Bei einem Geräusch beobachtet man bei seitlicher Richtung eine ganz prägnante und einheitliche Richtung, trotzdem daß die tieferen Frequenzen des Geräusches eine andere Richtung besitzen wie die ganz hohen, die sich immer in

1) Carl Stumpf, Die Sprachlaute, S. 287, 1926.

der Mitte befinden. Es müssen daher mehrere richtungsbestimmende Nervenzentren vorhanden sein, deren Richtungen schließlich von einem höheren Zentrum zusammengefaßt werden.

Dafür sprechen auch die obigen Richtungsverdeckungen, denn nur so wird es verständlich, daß gewisse Richtungen gelegentlich beim Zusammensetzen unberücksichtigt bleiben. Würden nicht die Richtungen als solche zusammengesetzt, sondern würde die Zusammensetzung derart erfolgen, daß jeweils die beiden ersten eintreffenden Erregungen sich zu einer Richtung vereinigen und die nachfolgenden die Größe der rechts- und linksseitigen Erregung mehr oder weniger beeinflussen, so wäre eine derartige Bildverdeckung unverständlich.

Dazu ist allerdings notwendig, daß sozusagen schon im voraus die einzelnen Erregungen an die richtigen Nervengruppen geleitet werden. Diese Möglichkeit ist vorhanden, da ja stets mit einer Knallfolge gearbeitet werden muß, so daß eine gewisse Einstellung des Nervensystems vorhanden ist. Besonders begünstigt wird sie dadurch, wenn zunächst nur ein Bild ertönt und dann das andere hinzugeschaltet wird, wobei es auch besonders leicht gelingt, durch Wahl der Reihenfolge das eine oder andere Bild zu verdecken.

Entstehen die beiden Bilder gleichzeitig, so befindet sich bei Lautstärkengleichheit das zusammengesetzte Bild in der Mitte zwischen beiden Bildern. Entstehen sie nicht gleichzeitig, so wird das später entstehende unterdrückt, ganz gleichartig wie beim gewöhnlichen Richtungshören die Erregung der später eintreffenden Seite unterdrückt wird. Vollständige Verdeckung tritt ein, wenn das eine Schallbild um den Zeitabstand k früher entsteht wie das andere.

Es setzen sich daher zwei Richtungen der verschiedenen Nervenzellen in der gleichen Weise zusammen, wie die Erregungen rechts und links. Überhaupt scheint diese Zusammensetzung zweier Erregungen eine ganz allgemeine Eigenschaft des Nervensystems zu sein und durchaus nicht eine besonders für das Richtungshören entwickelte Funktion. Für die Drucknerven der Haut sind ganz ähnliche Erscheinungen schon nachgewiesen worden von O. Klemm¹⁾.

Um nun die relative Entstehungszeit der verschieden gerichteten Schallbilder zu ermitteln, wollen wir uns ein Schema der Zeitdifferenzerscheinungen herstellen.

Z. B. aus den Eigenschaften des Gedächtnisses wird gefolgert, daß die Erregung Zellen derart umzustimmen fähig ist, daß ihr Zustand eine Zeit hindurch erhalten bleibt und während

dieser Zeit andere Eindrücke nicht aufgenommen werden können. Demgemäß denkt man sich das Entstehen der Richtungswirkung derart, daß die einohrige Erregung ein gewisses genau umschriebenes Zellengebiet, das für das Richtungshören in Betracht kommt, mit einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit durchläuft und dort die Zellen auf die entsprechende Richtung umstimmt. Werden sämtliche Zellen des Gebietes von der einen Seite her umgestimmt, so wird die extrem seitliche Lage des Schallbildes er-

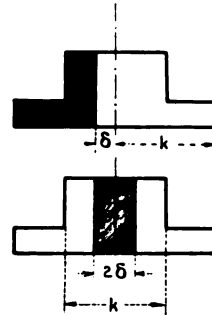


Fig. 15. Schema der beiderseitigen Erregung der Zellengruppe, in der die Richtungsbestimmung erfolgt.

reicht. Dies tritt ein, wenn die Schalleinwirkung auf der einen Seite um $2k$ früher erfolgt wie auf der anderen Seite. Treffen die beiden Erregungen gleichzeitig ein, so wird die Zellengruppe gleichzeitig von beiden Seiten her in verschiedener Weise umgestimmt und die beiden Erregungen treffen sich in der Mitte der Zellengruppe, womit die Fortpflanzung der Erregungen aufhört und die Zellengruppe ihre Richtungsverhältnisse einer höheren Zone weitergeben kann. In Fig. 15 sind in der oberen Zeichnung die Verhältnisse eingezeichnet für den Fall, daß die rechtsseitige Erregung, durch die weiße Fläche dargestellt, um eine Zeitdifferenz 2δ früher eintrifft, wie die linksseitige, schwarz angegebene Erregung. Es ist daher der Treffpunkt der beiderseitigen Erregungen um δ von der Mitte verschoben.

Nehmen wir nun weiter an, daß die Verschiebung des Schallbildes auf der geradlinigen Bahn von der Mitte aus gerechnet durch den Überschuß der von der einen Seite erregten Zellenzahl gegenüber der von der anderen Seite erregten Zellenzahl, bezogen auf die Gesamtzahl der erregten Zellen dargestellt wird, so können wir aus der unteren Zeichnung, wo dieser Überschuß durch die schraffierte Fläche dargestellt ist, sehen, wie die Verschiebung von der Mitte mit der Zeitdifferenz proportional zunimmt bis zu einer Verschiebung $\delta = \frac{k}{2}$. Bei dieser Verschiebung, der eine Zeitdifferenz $\Delta t = k$ entspricht, hat sich die

1) O. Klemm, Arch. f. ges. Psychol. 50, 205, 1925.

schraffierte Fläche von der Mitte nach beiden Seiten so verbreitert, daß es den gesamten erhöhten Teil der Zellengruppe ausfüllt. Von hier ab nimmt die Verschiebung des Bildes langsamer zu, da bei der gleichen Verbreiterung der schraffierten Fläche ihr Inhalt langsamer wächst, bis bei einer Verschiebung $\delta = k$, die eine Zeitdifferenz $\Delta t = 2k$ darstellt, keine Bildverschiebung mehr eintritt. Berücksichtigt man die geringere Bildverschiebung außerhalb der Knickstellen, indem man die Höhe des Zellengebietes in diesem Bereich dem 0,35-fachen in der Mitte setzt, so wird, wie wir gesehen haben, bei diesem Schema die Verschiebung des Schallbildes der beobachteten vollkommen gleich.

In Fig. 16 sind die beiderseitigen Erregungsverhältnisse der Reihe nach dargestellt für den

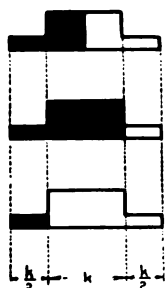


Fig. 16. Die Verteilung der beiderseitigen Erregungen bei verschiedenen Richtungen des Schallbildes.

Fall, daß sich das Schallbild in der Mitte, in der linken und rechten Knickstelle der Schallbahn befindet.

Man erkennt daraus sofort, daß bei einem in der Mitte befindlichen Bilde nach der Zeit k , vom Beginn der Erregung in der Zellengruppe an gerechnet, das Bild fertig ist, während für ein in der Knickstelle befindliches Bild dazu $\frac{3}{2}k$ notwendig ist, vom Eintreffen der ersten Erregung an gerechnet. Diese Differenz von $\frac{1}{2}k$ in der Entstehungszeit läßt sich auch experimentell bestätigen. Denn es zeigt sich in Fig. 14, daß sich die Sprunggebiete symmetrisch um einen Punkt verteilen, der um $\frac{1}{2}k$ nach dem Eintreffen des ersten Knalles des seitlichen Schallbildes liegt. Es tritt nämlich ein gleich leichtes gegenseitiges Verdecken nur dann auf, wenn der Vorsprung des einen Bildes in der Entstehungszeit in einem Fall gleich ist dem Vorsprung des anderen Bildes im anderen Fall. Daher ist die Entstehungszeit der beiden Schallbilder die gleiche, wenn die Erregung des mittleren Bildes um $\frac{1}{2}k$ nach dem Eintreffen der ersten Erregung des seitlichen Bildes eintrifft.

Stellt man mittels des unteren Röhrenpaares das Schallbild auf die Knickstelle der einen Seite und das andere Schallbild auf die Knickstelle der

anderen Seite, und nimmt durch Verschieben des oberen Röhrenpaares die Knickstellen des zusammengesetzten Bildes auf, so zeigt es sich, daß sich die Knickstellen um $\frac{1}{2}k$ gegenüber dem ersten eintreffenden Knall des oberen Röhrenpaares nach späteren Zeiten verschieben, wenn im oberen Röhrenpaar das seitliche Bild durch ein mittleres vertauscht wird.

Es entstehen daher das mittlere und das in der Knickstelle befindliche Bild zur gleichen Zeit, wenn in der Fig. 14 das mittlere Bild sich auf der strichpunktierten Achse befindet.

Die Entstehungszeit τ eines Bildes beliebiger Richtung bezogen auf die erste eintreffende Erregung ist gegeben durch den Treffpunkt der beiden Erregungen, d. h. nach Fig. 15 durch $k + \delta$, da $\delta = \frac{1}{2}\Delta t$ ist, so folgt

$$\tau = k + \frac{1}{2}\Delta t.$$

Eine einfache Zusammensetzung der Bildrichtungen tritt ein, wenn sie zur gleichen Zeit entstehen, da dann die gegenseitige Verdeckung wegfällt. Da die von den beiden Erregungen zurückgelegte Strecke gleich der gesamten Länge der Zellengruppe ist, so bleibt der Zeitpunkt, bei der die Erregung der gesamten Länge eintritt, der gleiche, wenn die eine Erregung um ebensoviel früher einsetzt wie die andere später nachfolgt. Soll daher ein seitliches Bild mit einem in der Mitte befindlichen gleichzeitig sein, so muß der zuerst eintreffende Knall des seitlichen Bildes um $\frac{\Delta t}{2}$ früher, der zweite Knall um $\frac{\Delta t}{2}$ später eintreffen als der des mittleren Bildes. Es ist dann, wie aus Fig. 17 ersichtlich, die Zeitdifferenz

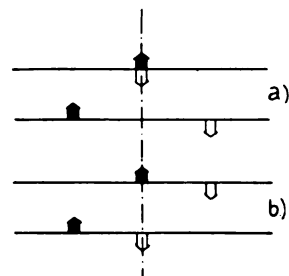


Fig. 17. Beweis dafür, daß die Zusammensetzung zweier gleich lauter und gleichzeitiger Bilder als ein Schallbild in der Mitte zwischen beiden Bildern aufgefaßt werden kann.

zwischen den beiden in einem Ohre einanderfolgenden Knallen, die durch schwarze bzw. weiße Pfeile angedeutet sind, in beiden Ohren gleich.

Die Zeitfolge der einzelnen Knalle in der Fig. 17 a und b ist identisch. Benutzt man den selbstverständlichen Satz, daß zwei gleichgerichtete Schallbilder beim Zusammensetzen keine

Richtungsänderung zeigen, auch dann nicht, wenn sie ungleichzeitig entstehen, da beim gegenseitigen Verdecken der Bilder keine Richtungsänderung eintritt, so folgt aus den beiden Zeichnungen, daß die Zusammensetzung zweier gleichlauter und gleichzeitiger Bilder als ein Bild in der Mitte zwischen beiden Bildern erfaßt werden kann. Denn es beträgt die Zeitdifferenz der beiden gleichen Schallbilder in der Fig. 17b das Mittel der beiden Zeitdifferenzen in der Fig. 17a.

Um dies experimentell zu prüfen, stellt man zunächst die Gleichzeitigkeit der beiden Schallbilder her, indem man in der in Fig. 9 dargestellten Schaltung in beiden Röhrensystemen je ein genau in der Mitte befindliches Schallbild herstellt, hierauf z. B. die beiden mittleren Röhren ausschaltet und das obere Röhrenpaar solange verschiebt, bis das Schallbild in der Mitte erscheint. Schaltet man die beiden Röhren wiederum ein, so ist man sicher, daß alle vier Erregungen gleichzeitig eintreffen, da je zwei verschieden-seitige Erregungen kombiniert immer ein Bild in der Mitte ergeben. Verlängert man dann beim einen Röhrenpaar von dieser Stellung ausgehend, die eine Röhre um ebensoviel als man die andere verkürzt, so ist die Gleichzeitigkeit gewährleistet.

Die Messung führt man aus, indem man zunächst das in der Mitte befindliche Bild einschaltet, worauf man das seitliche Bild hinzufügt, um schließlich das mittlere Bild wiederum auszuschalten. Die von verschiedenen Beobachtern gemessenen Verschiebungen des Bildes auf der geradlinigen Schallbahn, bezogen auf den Bildabstand der beiden einzelnen Bilder, sind in Tabelle III eingetragen.

Tabelle III.

Verschiebung von der Mitte bis zum zusammengesetzten Bild	Verschiebung vom zusammengesetzten Bild bis zum seitlichen Bild
0,533	0,400
0,536	0,462
0,502	0,571
0,500	0,598
0,462	0,540
0,538	0,432
Mittelwerte: 0,512	0,499

Wird auch im anderen Röhrensystem die eine Röhre um das gleiche verlängert, wie die andere verkürzt, so lassen sich zwei gleichzeitig entstehende Bilder beliebiger Richtung zu einem ebenfalls in der Mitte befindlichen Bild zusammensetzen. Doch sind die Verschiebungen möglichst auf die eine Seite zu beschränken, da auf beiden Seiten die der gleichen Zeitdifferenz

entsprechende Verschiebung etwas verschieden sein kann.

Diese einfache Zusammensetzung gilt auch bei der Zusammensetzung von wenig verschiedenen Bildrichtungen, wie bereits E. M. v. Hornbostel gezeigt hat, bei größeren Winkeln jedoch sind die Bildrichtungen durch die erwähnten Sprungerscheinungen auf die geradlinige Schallbahn zu beziehen, hier die Zusammensetzung auszuführen und das erhaltene Bild wiederum auf die vordere Schallbahn zu bringen.

Beobachtet man die Zusammensetzung von zwei ungleichzeitig entstehenden Schallbildern, so ist zu berücksichtigen, daß dabei vier verschiedene Fälle vorkommen können. Es kann nämlich die Bildauffassung eine derartige sein, daß eine von den beiden Bildern vollständig verdeckt wird, auch dann, wenn es zeitlich früher entsteht. Es tritt dann beim gegenseitigen Verschieben des oberen und unteren Röhrenpaares überhaupt keine Richtungsänderung ein, obwohl sich die Klangfarbe etwas ändert. Das Entstehen dieser Bildauffassung wird begünstigt, wenn man das eine Bild schwächt und nur allmählich seine Schallstärke bis zur Lautstärken-gleichheit erhöht. Die so entstehenden beiden Fälle sind für die Zusammensetzung eines in der Mitte und in der

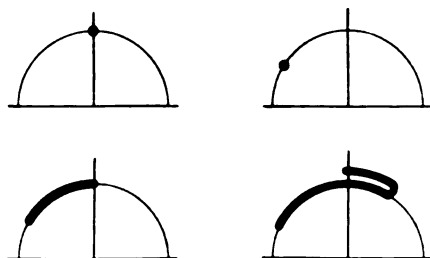


Fig. 18. Das Entstehen verschiedener Richtungsänderungen durch verschiedene Kombination der Knalle zu Schallbildern.

linken Knickstelle befindlichen Bildes in der Fig. 18, durch die schwarzen Punkte in den beiden oberen Figuren, dargestellt.

Außerdem können die beiden Knallpaare auf zwei verschiedene Weisen zu zwei Schallbildern kombiniert werden, wie es bereits aus den Fig. 17 a und b ersichtlich war. Man begünstigt das Entstehen der einen oder anderen Kombination, wenn die beiden zusammen zu fassenden Knalle gleichzeitig miteinander verschoben oder hin- und herbewegt werden. Besteht zwischen den einzelnen Knallen in der Klangfarbe usw. kein merklicher Unterschied, so führt dies meist schon zum Ziel, wenn auch nicht zu jeder Zeit. Meist findet dabei der Übergang von der einen in die andere Bildauffassung plötzlich ohne irgendeinen äußeren Grund statt. Oft kann man auch

dadurch nachhelfen, daß man die Klangfarbe der beiden zusammen zu fassenden Knalle, durch Parallelschalten eines Kondensators zum Fernhörer, verändert und nach eingetretener Umstellung die Kondensatoren allmählich verkleinert.

Werden die Knalle nach der Fig. 17 a zusammengefaßt, so bewegt sich das zusammengesetzte Schallbild von der linken Knickstelle aus bis zur Mitte und bleibt dort stehen. Ist jedoch die Auffassung Fig. 17 b vorhanden, so wandert das Bild bei Verschiebung des oberen Röhrenpaares über die Mitte hinaus bis zu etwa der halben Knickentfernung nach rechts und kehrt von hier zur Mitte zurück um dann stehen zu bleiben. Damit das zusammengesetzte Bild von der Mitte wiederum zur Mitte zurückkehrt, muß das obere Röhrenpaar um $\frac{1}{2}k$ verschoben werden. Diese beiden Fälle sind in der Fig. 18 ebenfalls dargestellt.

Die zunächst unverständlich erscheinende Verschiebung des zusammengesetzten Bildes auf die rechte Seite läßt sich leicht erklären, wenn wir in Fig. 14 das mittlere Schallbild des oberen Röhrenpaares in der auf der linken Seite durch die schraffierten Pfeile angegebenen Stellung betrachten. Bei der Zusammensetzung nach der Fig. 17 b befindet sich das eine Schallbild, erzeugt durch die beiden mittleren Röhren, in der rechtsseitigen Knickstelle, das andere Schallbild jedoch in der linken extrem seitlichen Lage. Wie aus Fig. 16 ersichtlich, entsteht das extrem seitliche Schallbild um $\frac{1}{2}k$ später wie das im Knick befindliche, es wird daher das linksseitige Bild zum Teil verdeckt und das zusammengesetzte Schallbild erscheint rechts. Schiebt man das obere Röhrenpaar noch weiter vor, so ändert sich die Entstehungszeit des linksseitigen Bildes nicht mehr, denn sie ist nach der Zeit $2k$ nach dem Eintreffen der ersten Erregung beendet, da die ganze Zellengruppe umgestimmt ist. Bei dem rechtsseitigen Bild jedoch verlängert sich die Entstehungszeit von $1,5k$ bei einer Röhrenverschiebung um $0,5k$ auf den gleichen Wert von $2k$, wie die Entstehungszeit des linksseitigen Bildes, so daß nun keine gegenseitige Verdeckung der Bilder eintritt, womit das zusammengesetzte Bild in die Mitte gelangt.

Welche der Knallkombinationen vorhanden ist, kann man bis zu einem gewissen Grade auch an der Klangfarbe des zusammengesetzten Bildes erkennen. Denn verdeckt das mittlere Bild das seitliche, so ertönt das zusammengesetzte Bild kurz, knallförmig. Ist jedoch die Auffassung Fig. 17 b vorhanden, so erscheint es in die Breite gezogen und nicht so prägnant.

Die Tatsache, daß zwei auf die entgegengesetzte Seite in die extremseitliche Lage gestellte Bilder, bei einer gegenseitigen zeitlichen

Verschiebung, sich genau so verhalten wie zwei einohrige Schallbilder, spricht dafür, daß in bezug auf das Richtungshören zwischen einem extremseitlichen zweiohrigen Schallbild und einem einohrigen kein Unterschied besteht.

Wird z. B. ein einohriges Bild, das man sich durch Ausschalten des einen Fernhörers in der Schaltung in Fig. 9 herstellt, und ein zweiohriges, extrem seitlich gestelltes Bild zusammengesetzt, so tritt bei der zeitlichen Verschiebung des einohrigen Bildes vollkommen die gleiche Wanderungserscheinung auf wie beim gewöhnlichen Richtungshören. Das zusammengesetzte Schallbild befindet sich in der Mitte, wenn die beiden zuerst eintreffenden Knalle der beiden Seiten gleichzeitig ertönen.

Einzig die kleinen Verschiebungen des Schallbildes außerhalb der beiden Knickstellen lassen sich bei dem aus zwei Schallbildern zusammengesetzten Schallbild nicht ganz einwandfrei beobachten, da es eine bedeutend größere Ausdehnung und keine so scharfen Umrisse besitzt wie das Bild des gewöhnlichen Richtungshörens bei kleinen Lautstärken.

6. Die Bildverschiebung bei einer einseitigen Schallstärkenänderung.

Stellt man in Fig. 1 für den Knall beiderseitige Lautstärkenungleichheit her, und verschiebt die Röhren so, daß das Schallbild genau in der Mitte erscheint, so beobachtet man bei einer stetigen Vergrößerung der Schallstärke des einen Fernhörers, durch entsprechende Verstellung der einen Eichleitung, ein stetiges Wandern des Schallbildes von der Mitte zur Seite des stärker ertönenden Fernhörers. Mit zunehmendem Lautstärkenunterschied rückt das Bild immer mehr zur Seite, bis es schließlich ganz seitlich erscheint und vom einohrigen Schall nicht mehr unterschieden werden kann. Der Übergang vom zweiohrigen Schallbild zum einohrigen ist schwer zu beobachten, da mit zunehmendem Lautstärkeunterschied das Bild an Breite zunimmt und die Schärfe der Umrisse verliert, so daß die geringen seitlichen Bildverschiebungen nicht gut feststellbar sind. Dieses stetige Wandern des Schallbildes bei zunehmendem Lautstärkeunterschied konnte bei allen Beobachtern festgestellt werden, wenn dafür gesorgt wurde, daß eine Änderung der Schallstärke keine Änderung der Klangfarbe des Knalles bewirkt und wenn die beiden Knalle rechts und links in jeder Beziehung vollständig gleich erscheinen. Es genügt dazu oft nicht die beiden Fernhörer gleich zu machen, sondern es müssen auch die Unterschiede in der Hörfähigkeit der beiden Ohren berücksichtigt werden, indem man die Frequenzabhängigkeit der Hörschwelle auf-

nimmt und durch Anbringen entsprechender Verzerrungsnetzwerke an die Fernhörer die etwa vorkommenden Ungleichheiten ausgleicht.

Jedoch gelingt es auch bei vollständiger Knallgleichheit sich so umzustellen, daß an Stelle des stetigen Wanderns das Bild bis zu einer gewissen einseitigen Schallstärkenenerhöhung genau in der Mitte bleibt, um dann plötzlich an jene Stelle zu springen, die ihm beim stetigen Wandern dieser Schallstärkenänderung entspricht. Andererseits gelingt es auch bei einem einohrigen Knall, die Schallstärke im anderen Ohr von der Hörschwelle ausgehend allmählich zu vergrößern, ohne daß eine Änderung des einohrigen Bildes eintritt, bis dann auch hier ein plötzliches Springen des Bildes in die beim gewöhnlichen Wandern innegehabte Stelle eintritt. Meist tritt jedoch dieses Unterdrücken des schwächeren einohrigen Schallbildes nicht ein, und es setzt bereits von der Hörschwelle beginnend ein stetiges Wandern nach der Mitte ein.

Erfolgt bei einer Änderung der Schallstärke eine Änderung der Klangfarbe, oder sind die Schalleinwirkungen auf beiden Seiten nicht ganz gleich, so tritt bei einer einseitigen Schallstärkenenerhöhung, mehr oder weniger spät, ein Bildzerfall ein, der vollständig sein kann, wenn in jedem Ohr gesondert ein Bild gehört wird, oder nur unvollständig, wobei auf der stärker ertönenden Seite ein einohriges Bild beobachtet wird und außerdem noch ein zweiohriges, daß je nach den Lautstärkeverhältnissen seine Lage ändert.

Es fragt sich nun, wieso das Wandern des Schallbildes bei einer einseitigen Schallstärkenenerhöhung eintritt. Zunächst ist es möglich, daß die Nervenleitungsgeschwindigkeit von der Schallstärke abhängt und auf diese Weise bei einer Schallstärkeerhöhung eine Zeitdifferenz zwischen den beiden Schalleinwirkungen entsteht. Für die Nervenleitungsgeschwindigkeit innerhalb der Zellengruppe, die zur Richtungsbestimmung dient, kommt dies nicht in Betracht, da mit zunehmender Lautstärke die Fortpflanzungsgeschwindigkeit kleiner wird, indem die Zeit z , die zur Umstimmung der gesamten Zellengruppe notwendig ist, mit der Schallstärke zunimmt. Es trifft daher der stärkere Reiz im allgemeinen später ein und verliert damit an Wirksamkeit. Tatsächlich zeigt es sich, daß die gleiche einseitige Schallstärkenenerhöhung bei Beobachtern mit fast konstantem k größere seitliche Ablenkungen bewirkt, wie bei Beobachtern mit veränderlichem k .

Es kann daher nur die Änderung der Nervenleitungsgeschwindigkeit der Nerven von der Basalmembran bis zu der Zellengruppe der Richtungsbestimmung in Frage kommen. Nun ist für einen Ton von über 3000 Hz bekannt,

daß die Herstellung einer Zeitdifferenz keine Richtungsänderung bewirkt, da er sich bei Lautstärkenungleichheit stets in der Mitte befindet. Es kann somit auch die Änderung der Nervenleitungsgeschwindigkeit auf seine Richtung keinen Einfluß haben. Bei einem Knall dagegen kann die Änderung der Ansprechzeit der Nervenenden und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit eine deutliche Richtungsänderung bewirken. Stellt man nun die Spannungen der Stromquellen in der Fig. 1 so ein, daß bei einem Umschalten des Schalters S , der Ton von über 3000 Hz, das Geräusch und der Knall gleich laut erscheinen, so beobachtet man, daß bei einem in der Mitte befindlichen beiderseits gleichlauten Schallbild eine einseitige Erhöhung der Schallstärke, durch Verstellen einer der Eichleitungen, für alle drei Schallarten im großen die gleiche Richtungsablenkung erzeugt.

Es kann daher die Richtungsänderung bei Lautstärkenungleichheit nicht auf das Entstehen einer Zeitdifferenz der Erregungen zurückgeführt werden, sondern sie wird unmittelbar durch die Größenverhältnisse der Erregungen bestimmt.

Man kann dies besonders zeigen, wenn man die Richtungsänderungen bei einem mit etwa 100 Hz modulierten Ton von über 3000 Hz beobachtet, wozu die Schaltung in Fig. 19 dient.

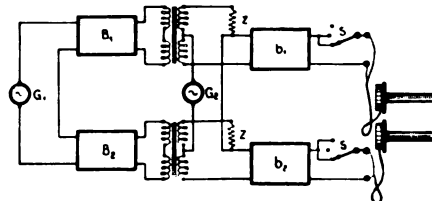


Fig. 19. Schaltung zur Beobachtung der Richtungsänderung bei schwebenden Tönen.

Der Generator G_2 speist die beiden Eichleitungen b_1 und b_2 , die mittels des Schalters S so eingestellt werden, daß beiderseits Lautstärkenungleichheit vorhanden ist. Der Generator G_1 , dessen Frequenz um etwa 100 Hz größer ist wie die des Generators G_2 , erzeugt mit G_2 einen schwebenden Ton, wobei die Stärke der Amplitudenschwankungen, der Grad der Modulierung, mit den Eichleitungen B_1 und B_2 gesondert für jedes Ohr eingestellt werden kann. Durch die Brückenschaltung, in der Z gleich der Impedanz der Eichleitungen ist, wird eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Generatoren vermieden.

Verstärkt man nun allmählich auf beiden Seiten gleichartig die Modulation, so erreicht man einen Wert, wo die meisten Beobachter deutlich einen unmodulierten Ton wahrnehmen, der sich stets in der Mitte befindet und einen vollkommen durchmodulierten Ton, dessen Lage sich durch

Ändern der Röhrenlänge verschieben läßt. Bei einigen Beobachtern tritt keine Trennung ein, so daß sie nur ein einziges Bild beobachten, das sich mit zunehmender Modulation bei gegebener Zeitdifferenz immer mehr aus der Mitte entfernt.

Vergrößert man nun die Modulation links um ein gewisses Vielfaches, so wandert der durchmodulierte Ton bei Gleichzeitigkeit der Schalleinwirkungen nach links, während der unmodulierte Ton in der Mitte stehen bleibt. Verkleinert man hierauf die gesamte Schallstärke links um das gleiche Vielfache, um das man die Modulation vergrößert hat, so erscheint der durchmodulierte Ton genau an seiner ursprünglichen Stelle. Der unmodulierte Ton wandert dabei nach rechts. Bei Beobachtern, die beide Töne nicht trennen können, wandert der Ton zunächst stark nach links, um dann bei der Verkleinerung der gesamten Schallstärke etwas nach rechts zu kommen.

Erhöht man zunächst links die gesamte Schallstärke, so wandert der modulierte Ton nach links. Schwächt man hierauf die Modulation links um ebensoviel als man die Schallstärke erhöht hat, so erscheint der modulierte Ton wiederum genau in der Mitte. Tritt kein Bildzerfall ein, so bleibt eine geringe Abweichung nach links übrig, die umso geringer ist, je stärker der modulierte Ton gegenüber dem unmodulierten ist.

Diese Versuche zeigen, daß die Richtung des durchmodulierten Tones unabhängig ist von der gesamten Lautstärke, es kommt nur darauf an, daß der modulierte Betrag in beiden Ohren absolut gleich groß ist. Der unmodulierte Teil spielt dabei keine Rolle, trotzdem sich beide Teile wohl als Ganzes bis zu den Zellen des Richtungshörens fortpflanzen, wo erst der Bildzerfall eintreten kann.

Schaltet man in Fig. 19 die Eichleitungen B_1 und B_2 je an einen gesonderten Generator G_1 und G'_1 , deren Frequenzen von etwa 100 Hz sich um etwa 1 Hz unterscheiden und stellt die Eichleitungen so ein, daß die Amplitude der zur Schwebung kommenden Töne gleichgroß ist, so beobachtet man bei Lautstärkengleichheit in beiden Fernhörern einen regelrechten Drehton, wobei sich der etwa mit 100 Hz schwebende Ton von 3000 Hz im Kreise, oberhalb dem Kopfe herumbewegt. Da dies auch bei ganz kleinen Schallamplituden eintritt, wo ein etwa infolge der nichtlinearen Eigenschaften im Ohr entstehender Differenzton von 100 Hz noch nicht die Hörschwelle erreicht hat, und ferner mit einem Ton von 100 Hz und einem mit 101 Hz modulierten Ton von 3000 Hz kein Drehton erhalten werden kann, so spricht dies dafür, daß die gleichen Nerven die 3000 Hz übermitteln, auch diese raschen Intensitätsschwankungen von

100 Hz, die bereits einen Toncharakter besitzen, übertragen. Dies kann für die Anwendung des Prinzipes der spezifischen Sinnesenergie in der Theorie des Hörens¹⁾ von Interesse sein.

Es ist somit festgelegt, daß für die Richtungsänderungen bei einseitiger Schallstärkenerrhöhung die ungleichförmige Größe der beiderseitigen Erregungen maßgebend ist, indem in diesem Falle, Gleichzeitigkeit der Erregungen vorausgesetzt, auf der Seite der größeren Erregung bedeutend mehr Zellen, bis zum Zusammentreffen der beiderseitigen Erregungen, umgestimmt werden, wie auf der anderen Seite. Man kann die so entstehende Richtungsänderung kompensieren, indem der schwächeren Erregung ein Zeitvorsprung gegeben wird. Ist der Zeitvorsprung so groß, daß von beiden Erregungen die gleiche Zahl von Zellen umgestimmt wird, so befindet sich das Schallbild in der Mitte.

Es erlaubt nun die Größe der Zeitdifferenz, die eine bei gegebener einseitiger Schallstärkenänderung entstehende Richtungsänderung kompensiert, festzustellen, wie sich die Erregung an der Vereinigungsstelle der beiderseitigen Hörnerven mit der Schallstärke ändert. Erhöht man nämlich die Schallstärke in einem Ohr um ein gewisses Vielfaches, so muß, damit die Größe der Erregungsgebiete rechts und links gleich bleibt, der Schall im anderen Ohr um eine Zeitdifferenz voreilen, die umgekehrt proportional der Erregung ist. Nun zeigen die Messungen in Fig. 20 mit zwei Beobachtern, für

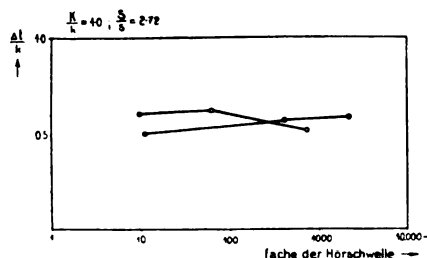


Fig. 20. Die gegenseitige Kompensation einer Richtungsänderung bei beidohriger Schallstärkenungleichheit und einer Zeitdifferenz ist von der Lautstärke der Schallbilder unabhängig.

die sich k mit der Schallstärke nicht merklich ändert, bei einer 2,72-fachen einseitigen Schallstärkenerrhöhung, daß die auf k bezogene Zeitdifferenz Δt , die die entstehende Richtungsänderung kompensiert, für Schallstärken vom 10- bis zum 3000fachen der Hörschwelle die gleiche ist.

Diese Unabhängigkeit ist nur dann möglich, wenn an der Vereinigungsstelle der beiderseitigen

1) E. Meyer, Geigers Handb. d. Physik, S. 250, 1927.

Hörnerven die Erregung angenähert proportional der Schallstärke ist. Im Falle der logarithmischen Abhängigkeit z. B. müßte bei einer Schallstärken-
erhöhung vom 10- auf das 1000 fache sich $\frac{\Delta t}{k}$ um

das dreifache vermindern. Denn ist die Erregung dem natürlichen Logarithmus proportional, so stellt die 2,72 fache Schallstärken-erhöhung immer die gleiche Zunahme der Erregung um $\ln 2,72 = 1$ dar. Andererseits ist die Größe der Erregung bei dem Zehnfachen der Hörschwelle $\ln 10 = 2,3$ und bei dem Tausendfachen der Hörschwelle $\ln 1000 = 6,9$. Soll daher der stets gleiche Flächenüberschuß auf der Seite der stärkeren Erregung kompensiert werden, so muß in erster Annäherung bei dem Tausendfachen der Hörschwelle die Zeitdifferenz Δt dreimal größer sein wie bei dem Zehnfachen der Hörschwelle, da dem gleichen zeitlichen Vorsprung, wegen der dreimal größeren Erregung, eine dreimal größere Flächenabnahme entspricht.

Wir können daher unser Erregungsschema des Richtungshörens in Fig. 15 dahin ergänzen, daß die Erregung proportional der Schallstärke ist. Wenden wir dieses Schema auf den Fall einer einseitigen 2,72 fachen Schallstärken-erhöhung an, so erhalten wir die in Fig. 21 dargestellten Ver-

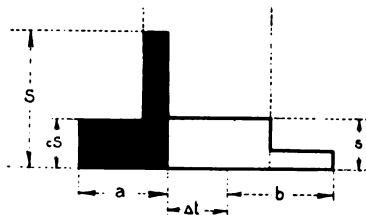


Fig. 21. Berechnung einer gegenseitigen Kompensation einer Zeitdifferenz und einer einseitigen Schallstärken-erhöhung.

hältnisse. Wir wollen nun aus ihr die Zeitdifferenz Δt berechnen, bei der die beiderseitigen Erregungsgebiete gleich groß werden.

Da die Größe des Zellengebietes in der die Richtung bestimmt wird, von der Schallstärke unabhängig ist, so kann die Tatsache, daß sich k mit der Lautstärke ändert, nur so zum Ausdruck gebracht werden, daß sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, mit der die Erregung die Zellen-
gruppe durchschreitet, mit zunehmender Lautstärke verkleinert und umgekehrt proportional k ist. Es fragt sich nun, ob bei einer beiderseitig ungleich starken Erregung k irgendeinen für die ganze Zellengruppe konstanten Durchschnittswert annimmt oder ob etwa jede Erregung ihre ursprüngliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit bis zum Zusammentreffen der beiderseitigen Erregungen beibehält, unabhängig von den Erregungsverhältnissen der anderen Seite. Es läßt

sich dies leicht entscheiden, wenn man bei dem beiderseits ungleich starken Schallbilde die Zeitdifferenz der Knickstellen durch Verschieben der einen Röhre bestimmt. Denn läuft der schwächere Knall zeitlich um k voraus, so muß er den stärkeren Knall verdecken, wenn sein k -Wert nicht geändert wurde. Andererseits wird der schwächere Knall verdeckt, wenn der stärkere Knall um der ihm entsprechenden Hornbostel-Wertheimerschen Konstanten K' zeitlich vorgeht. Es beträgt daher der Abstand zwischen den beiden Knickstellen $k + K'$, wenn keine gegenseitige Beeinflussung der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten eintritt. Die Messungen ergeben folgendes:

Tabelle IV.

k	K'	$k + K'$ berechnet	$k + K'$ gemessen
19,8	26,25	46,05	46,3
13,85	18,25	32,10	32,5
11,5	17,0	28,5	29,0

Die einseitige Schallstärken-erhöhung betrug dabei das 2,72 fache. Bei größeren Schallstärken-erhöhungen tritt meist an den Knickstellen ein Bildzerfall ein.

Auch sonst beeinflussen sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten gegenseitig nicht merklich. Überlagert man einem zwei-ohrigen Knall ein bedeutend stärkeres Geräusch, ebenfalls zwei-ohrig, so tritt keine Änderung der Knickentfernungen des Knalles ein. Die Messungen führt man zweckmäßig so aus, daß sich der Knall bei der Bestimmung der Knickstellen auf der anderen Seite befindet wie das Geräusch.

Fügt man einem schwachen Knallbild ein gleichartiges bedeutend stärkeres, in der Mitte befindliches, zweites Knallbild hinzu, derart, daß wegen dem früheren Eintreffen des schwächeren Bildes das stärkere verdeckt wird, so tritt eine bedeutende Vergrößerung der Lautstärke ein, ohne daß sich jedoch der Knickabstand ändert.

Da sich somit die beiden Erregungen unabhängig und umgekehrt proportional k fort-pflanzen, so legt in Fig. 21, beim gleichzeitigen Einsetzen der beiderseitigen Erregungen, die stärkere Erregung die Strecke a zurück, während die schwächere Erregung in der gleichen Zeit die größere Strecke b zurücklegt, wobei zwischen beiden die Beziehung besteht

$$\frac{a}{b} = \frac{k}{K'} \quad (1)$$

Da sich die Erregungen mit konstanter Geschwindigkeit durch die Zellengruppe fort-pflanzen, so können wir die Länge in der Zellen-

gruppe unmittelbar durch die Zeitdifferenzen darstellen. Wählen wir dazu die der schwächeren Erregung, so ist der Abstand vom äußersten rechten Ende der Zellengruppe bis zum Gebiet größerer Erregung $\frac{1}{2}k$, bis zu der Knickstelle der anderen Seite $\frac{1}{2}k$ und die Länge des gesamten Gebietes $2k$. Damit erhalten wir die Gleichung

$$a + \Delta t + b = 2k. \quad (2)$$

Soll durch die Zeitdifferenz die Richtungsänderung der einseitigen Schallstärkenerhöhung vollkommen kompensiert werden, so daß das Bild wiederum in der Mitte erscheint, so müssen die beiderseitigen Erregungsflächen einander gleich sein. Gibt c das Verhältnis der Erregungsgröße außerhalb der beiden Knickstellen bezogen auf die in dem mittleren Teile an, S und s die der Schallstärke proportionalen Erregungen, so ist

$$cS\frac{k}{2} + S\left(a - \frac{k}{2}\right) = s\left(\Delta t + b - \frac{k}{2}\right) + cs\frac{k}{2}. \quad (3)$$

Auch Gleichung (1) ergibt sich

$$a + b = a\left(1 + \frac{K}{k}\right).$$

Dies in (2) eingesetzt

$$\frac{\Delta t}{k} = 2 - \frac{a}{k}\left(1 + \frac{K}{k}\right). \quad (4)$$

Eliminiert man aus (3) mit Hilfe von (2) $\Delta t + b$, so läßt sich a berechnen, womit (4) übergeht in

$$\frac{\Delta t}{k} = 2 - \frac{1}{2}\left(1 + \frac{K}{k}\right) \frac{3 + c + \frac{S}{s}(1 - c)}{1 + \frac{S}{s}}. \quad (5)$$

Die nach dieser Gleichung mit $c = 0,35$, $\frac{S}{s} = 2,72$ berechneten Werte von $\frac{\Delta t}{k}$ sind in Abhängigkeit von $\frac{K}{k}$ in der Fig. 22 durch die gestrichelte Gerade eingetragen.

Die eingezeichneten Meßpunkte wurden erhalten, indem in der Schaltung in Fig. 1 nach eingestellter beiderseitiger Lautstärkengleichheit durch Verschieben der einen Röhre die Entfernungen der Knickstellen $2k$ und $2K$, für die Schallstärken s bzw. S bestimmt wurden. Hierauf wurde auf die Schallstärke s eingestellt, das Schallbild in die Mitte gebracht und die Röhrenverschiebung aufgezeichnet, die notwendig war, die Richtungsänderung bei der einseitigen Schallstärkenerhöhung auf S zu kompensieren. Für die Beobachter bei denen sich k mit der Schallstärke nur sehr wenig ändert, d. h. $\frac{K}{k} = 1,0$ ist,

stimmen die erhaltenen Meßwerte im Mittel mit den aus dem Mittelwert $c = 0,35$ berechneten Werten sehr gut überein. Auch der Abfall der Zeitdifferenz mit zunehmendem $\frac{K}{k}$ wird durch die Messungen deutlich wiedergegeben. Im allgemeinen werden zu kleine Meßwerte erhalten, was zum Teil auf den Ermüdungserscheinungen beruht, da beim stärkeren Knall eine

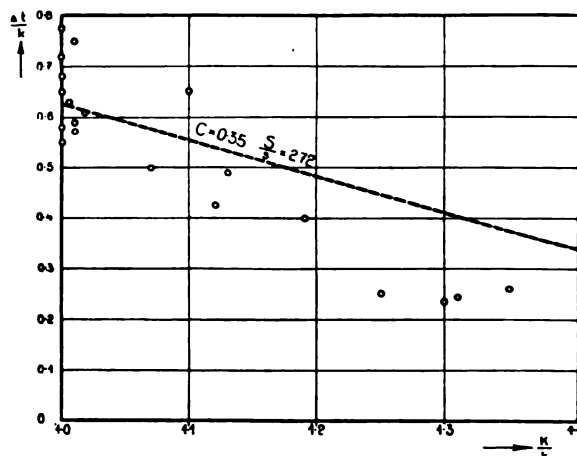


Fig. 22. Berechnete und gemessene Zeitdifferenz die eben eine Richtungsänderung bei einer 2,72fachen einseitigen Schallstärkenerhöhung kompensiert.

deutlich merkbare stärkere Ermüdung eintritt, so daß seine Erregungsstärke sinkt und damit auch die Kompensationszeit kleiner wird. Um dies möglichst zu vermeiden, führt man die Schallstärkenerhöhungen abwechselnd auf dem einen und dem anderen Ohre aus und läßt die Knalleinwirkungen nur in größeren Zeitabständen einander folgen. Es zeigt sich bei den Messungen deutlich, daß mit zunehmender Vorsicht in dieser Hinsicht eine stete Zunahme der Meßwerte eintritt.

Daß für Beobachter mit großer Lautstärkeabhängigkeit von k trotz aller Vorsicht die Meßwerte zu klein werden, kann darauf beruhen, daß bei ihnen durch die Schalleinwirkung eine Veränderung der Erregungsstärke eintritt, derart, daß sie nicht mehr proportional der Schallstärke ist, sondern etwas langsamer zunimmt. Es ist jedoch wahrscheinlicher, daß die Abnahme der Nervenfortpflanzungsgeschwindigkeit beim starken Knalle sich nicht nur auf das Zellengebiet erstreckt, in der die Richtungsbestimmung erfolgt, sondern auch auf die Nervenbahn bis zu diesem Zellengebiet. Damit trifft der stärkere Knall verspätet ein, so daß seine Erregungsfläche verkleinert wird.

Bei größeren Schallstärkevervielfachungen wird die Kompensation durch eine Zeitdifferenz

nicht mehr genau durchführbar, da das Schallbild sich in die Breite zieht und ein beginnender Bildzerfall einsetzt.

Erhöht man einseitig die Schallstärke, so kann die Verschiebung des Schallbildes auf der geradlinigen Schallbahn sehr gut geschätzt werden. Zu dem Zweck stellt man das obere Röhrenpaar in der Schaltung in Fig. 9 so ein, daß sich das Schallbild in der Mitte befindet, während das Schallbild des unteren Röhrenpaares in der Knickstelle erscheint. Vergrößert man die Schallstärke einseitig im oberen Röhrenpaar, so verschiebt sich das Bild von der Mitte, wobei man die Größe der Verschiebung zweckmäßig auf einen Stab aufzeichnet. Hierauf schaltet man auf das untere Röhrenpaar um, worauf sich das Bild bis zur Knickstelle weiter verschiebt, was man ebenfalls aufzeichnet. Das Verhältnis der Verschiebung von der Mitte bei der einseitigen Schallstärkenänderung zur Bildverschiebung von der Mitte bis zur Knickstelle kann als Maß der Richtungsänderung bei einer einseitigen Schallstärkenerhöhung betrachtet werden.

Da bei einem scharfen Knall die Richtungsänderung einer einseitigen Schallstärkenerhöhung durch eine Zeitdifferenz kompensiert werden kann, ohne daß bis zu einer über dreifachen Schallstärkenerhöhung ein Bildzerfall eintritt, so scheint es für die Richtungsänderung gleichgültig zu sein, ob man die Größe des einen Erregungsgebietes durch eine Schallstärkenerhöhung oder durch eine Zeitdifferenz erhöht.

Es läßt sich somit die einer Schallstärken-erhöhung entsprechende Zeitdifferenz berechnen,

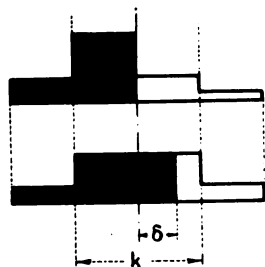


Fig. 23. Zur Berechnung der Zeitdifferenz, die die gleiche Bildverschiebung auf der geradlinigen Schallbahn bewirkt, wie eine einseitige Schallstärkenerhöhung.

für die die Flächen der beiderseitigen Erregungen erhalten bleiben, wenn die beiderseitige Erregung auf gleiche Größe gebracht wird.

Entsteht infolge einer Zeitdifferenz eine Verschiebung des Treffpunktes der beiderseits gleichgroßen Erregung um δ vom Mittelpunkt, wie in der Fig. 23 dargestellt ist, so gibt $\delta : \frac{1}{2}k$ unmittelbar das Verhältnis der durch die einseitige Schallstärkenerhöhung entstehenden Bildverschie-

bung auf der geradlinigen Bahn zur Bildverschiebung bis zur Knickstelle an. Denn ist $\delta = \frac{1}{2}k$, so befindet sich das Schallbild in der Knickstelle. Wir wollen nun die Abhängigkeit von der Schallstärkenerhöhung für $\frac{2\delta}{k}$ berechnen,

jedoch nur für Beobachter, bei denen $\frac{K}{k} = 1,0$ ist, so daß die Ungleichheit in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt werden muß.

Unter Beibehaltung der Bezeichnungen von Fig. 21 erkennt man aus der oberen Zeichnung in Fig. 23, daß das Verhältnis der schwarzen zur weißen Fläche $\frac{S}{s}$ beträgt. Dieses Verhältnis der Flächen muß nun auch im unteren Schema, wo die Flächenungleichheit durch die Zeitdifferenz hergestellt wird, erhalten bleiben, d. h.

$$\frac{S}{s} = \frac{\frac{1}{2}ck + \frac{1}{2}k + \delta}{\frac{1}{2}ck + \frac{1}{2}k - \delta}, \quad (6)$$

daher

$$\frac{2\delta}{k} = (1+c) \frac{\frac{S}{s} - 1}{\frac{S}{s} + 1} \quad (7)$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte der Bildverschiebung sind in Fig. 24 durch die gestrichelte Kurve eingetragen. Sie stimmen mit den beobachteten Verschiebungen, die Mittelwerte aus einer sehr großen Zahl von Messungen

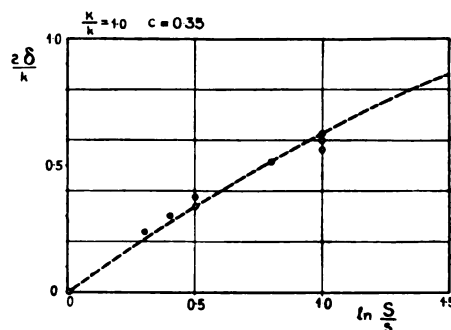


Fig. 24. Für die geradlinige Schallbahn berechneten und gemessenen Bildverschiebungen bei einer einseitigen Schallstärkenerhöhung.

darstellen, mit einer nicht erwarteten Genauigkeit überein. Berechnet man die Verschiebungen für die Beobachter, bei denen $\frac{K}{k} > 1,0$, so erhält man sehr gut die beobachtete Abnahme der Verschiebungen mit zunehmendem $\frac{K}{k}$. Doch sind auch hier wiederum die Verschiebungen etwas zu klein, wobei mit zunehmender einseitiger Schall-

stärkenerhöhung die Abweichungen größer werden. Doch auch mit den Beobachtern mit $\frac{K}{k} = 1,0$ sind alle Vorsichtsmaßregeln zu treffen und zwischen jeder einzelnen Beobachtung eine längere Pause einzuschalten.

Die Zeitdifferenzerscheinungen zeigen somit, daß die Größe der Erregung der Schallstärke angenähert proportional ist. Doch gilt diese Proportionalität der Erregung nur für den ersten Augenblick der Erregungsänderung, denn für Empfindungen wie z. B. die Lautstärke, für die weniger der Erregungsanstieg, sondern der zeitliche Mittelwert der Erregung maßgebend ist, ergeben sich ganz andere Beziehungen.

Zusammenfassung.

Nach Beschreibung einer Meßanordnung zur Herstellung von zweiseitigen Schalleinwirkungen mit gegebener Zeitdifferenz und Schallstärkenverhältnissen, bei der mit den Zeitdifferenzänderungen keine Änderung der Klangfarbe und der Schallstärke verbunden ist, wird der Einfluß der Ermüdungserscheinungen auf das Richtungshören untersucht und festgestellt, daß die Ermüdungserscheinungen sich auf die Änderung der Lautstärkenverhältnisse zurückführen lassen und somit rein peripherer Natur sind. Hierauf werden die bei einer Zeitdifferenzänderung von dem Schallbild beschriebenen Schallbahnen untersucht und von ihnen gezeigt, daß deren drei verschiedene vorhanden sind, in Analogie zu den drei optischen Inversionen beim räumlichen Sehen. Für die mittlere, geradlinige Schallbahn, die für Messungen besonders geeignet ist, wird die Proportionalität der Bildverschiebung mit der Zeitdifferenz gezeigt, die für die vordere Schallbahn, falls sie näherungsweise durch einen Halbkreis ersetzt wird, in das bekannte Sinusgesetz des Richtungshörens übergeht. Die Frage des Mittelpunktes des Hör-raumes wird untersucht, da sie für die Bestimmung der Schallrichtung von Wichtigkeit ist. Bei der Zusammensetzung von zwei gleich lauten, gleichartigen Schallbildern, wird gezeigt, daß im allgemeinen vier verschiedene Zusammensetzungsmöglichkeiten vorhanden sind, die sich, oft willkürlich durch kleine äußere und innere Umstimmungen verursacht, abwechseln können, so daß ein fast unüberschaubarer Mannigfaltigkeit der Erscheinungen entsteht.

Es wird eine Formel abgeleitet für die Zeitdifferenz, die eine einseitige Schallstärkenerhöhung kompensiert und ihre Gültigkeit überprüft. Ebenso wurde für Beobachter, bei denen sich die Hornbostel-Wertheimersche Konstante mit der Lautstärke nicht ändert, eine Formel ange-

geben, die die Bildverschiebung auf der geradlinigen Schallbahn in Abhängigkeit von der Größe der einseitigen Schallstärkenerhöhung angibt. Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß aus den Beobachtungen die Proportionalität der Erregung mit der Schallstärke an der Stelle der beiderseitigen Vereinigung der Hörnerven folgt, die jedoch nur für den ersten Augenblick der Erregung vorhanden ist.

(Eingegangen 1. April 1930.)

Frequenzabhängigkeit der Funkspannung in Luft.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Hans Lassen.

Die Messung der Funkspannung in Luft bei Spannungsstößen von kurzer Dauer (bzw. stark gedämpften hochfrequenten Schwingungen) ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, und es haben sich hieraus wesentlich neue und interessante Vorstellungen über die Entstehung der Entladung in dichten Gasen entwickelt¹⁾. Es ergibt sich, daß die Funkspannung in Luft in weiten Grenzen, bis zu Stoßzeiten von 10^{-6} — 10^{-7} Sekunden, nicht von der bei Dauerspannung abweicht. Hieraus folgt, daß die Ausbildung eines Funkens ein außerordentlich schneller Vorgang ist, wie dies insbesondere die Oszillogramme von W. Rogowski (l. c.) zeigen. Erst bei noch kleinerer Stoßdauer als etwa 10^{-7} Sekunden ergibt sich eine Erhöhung der Funkspannung.

Wesentlich andere Verhältnisse liegen bei Anwendung von ungedämpften kontinuierlichen hochfrequenten Schwingungen vor. Ein Einfluß der Frequenz ist naturgemäß nur bei relativ hohen Frequenzen zu erwarten. Die Messungen von E. Goebeler²⁾ mit einer Frequenz von 10^5 Hertz ergeben für Spitzenelektroden eine Herabsetzung der Funkspannung gegenüber Niederfrequenz, infolge von starken Büschelentladungen, welche dem Überschlag vorausgehen. Für Kugel- und Plattenelektroden fand Goebeler jedoch bei dieser Frequenz dieselben Funkspannungen wie bei Gleichspannung (für Schlagweiten von 0—4 mm).

1) Siehe z. B. W. Rogowski, Arch. f. Elektr. **16**, 496, 1926; Arch. f. Elektr. **20**, 99, 1928; W. O. Schumann, Zeitschr. f. techn. Phys. **11**, 131, 1930, Nr. 5.

2) E. Goebeler, Arch. f. Elektr. **14**, 491, 1924.

Im folgenden soll über Messungen berichtet werden, welche die Bestimmung der Funkenspannung für höhere Frequenzen als 10^5 und die zuletzt genannten Elektrodenformen zum Ziel haben. Orientierende Messungen bei $2,45 \times 10^6$ Hertz ergaben für Kugelelektroden eine Abnahme der Funkenspannung um etwa 25 Proz. gegenüber den Werten bei Gleichspannung. Daraufhin wurden systematische Messungen für folgende Frequenzen ausgeführt:

$1,1 \times 10^5$ $3,1 \times 10^5$ $8,8 \times 10^5$ $2,45 \times 10^6$ Hertz.

Als Spannungsquelle diente ein Hochfrequenz-Röhrengenerator. Mit diesem Generator ist ein abgestimmter Schwingungskreis gekoppelt, in dem die eigentlichen Messungen gemacht werden. Die Spannung in diesem Kreis kann als rein sinusförmig angesehen werden. Die Bestimmung der Funkenspannung geschieht in der üblichen Weise: Die Spannung an der Funkenstrecke wird langsam und stetig erhöht, bis ein Funkenüberschlag erfolgt, und die entsprechende Spannung an einem Voltmeter abgelesen. Als Voltmeter dient ein Spiegelelektrometer besonderer Konstruktion. Es besteht im Prinzip aus einem dünnen rechteckigen Aluminiumblech, das an einem dünnen Quarzfaden in der Mitte zwischen zwei Plattenelektroden isoliert aufgehängt ist. Die Frequenzen wurden mit einem geeichten Wellenmesser gemessen. Die Elektroden waren, wie üblich, aus Messing. Die eine Elektrode war bei allen Versuchen geerdet, die andere hatte die volle Spannung.

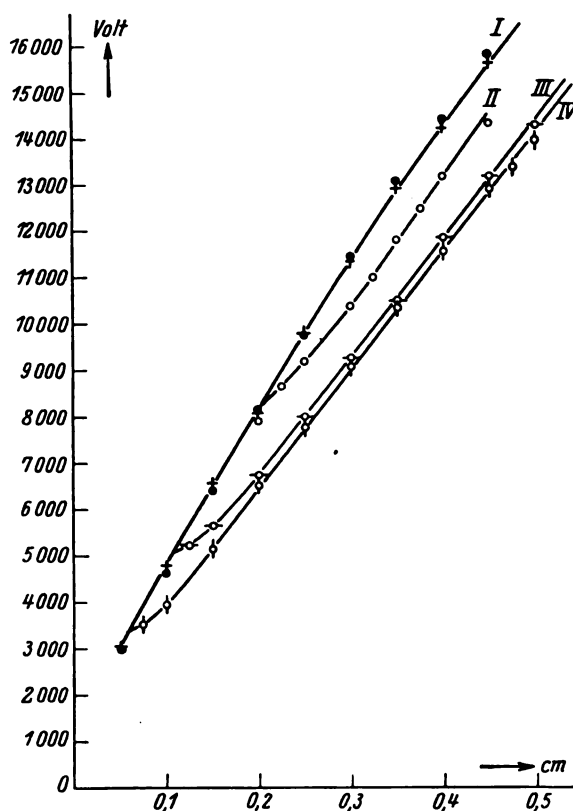
Für Kugeln von 1,1 cm Durchmesser ergaben sich die in der Tabelle zusammengestellten Werte der Funkenspannung (Scheitelspannungen in Volt, auf 760 mm Hg und 20° C reduziert).

d (cm)	50 Hertz	$1,1 \times 10^5$ Hertz	$3,1 \times 10^5$ Hertz	$8,8 \times 10^5$ Hertz	$2,45 \times 10^6$ Hertz
0,05	3030	2990	3040	2945	2890
0,1	4800	4620	4760	4680	3940
0,15	6600	6400	6470	5640	5140
0,2	8080	8160	7900	6760	6510
0,25	9800	9780	9200	8000	7780
0,3	11350	11460	10375	9260	9040
0,35	12900	13080	11800	10500	10340
0,4	14200	14400	13150	11850	11530
0,45	15600	15800	14300	13150	12875
0,5				14275	13950

Funkenspannung in Abhängigkeit von der Frequenz. Zwei gleiche Kugeln, eine Kugel geerdet. 760 mm Hg, 20° C. Kugeldurchmesser 1,1 cm.
 d = Schlagweite.

Zum Vergleich wurden in derselben Anordnung Messungen mit Wechselspannung von

50 Hertz gemacht. Die entsprechenden Werte sind in der ersten Spalte eingetragen. Allgemein ergibt sich für jede Frequenz folgendes charakteristische Verhalten: bei niedrigen Schlagweiten stimmt die Funkenspannung mit der bei Niederfrequenz gemessenen überein. Von einer bestimmten „kritischen“ Schlagweite an tritt eine Erniedrigung der Funkenspannung ein (die entsprechenden Werte sind in der Tabelle durch eine Treppenkurve abgetrennt). Die kritische Schlagweite nimmt mit wachsender Frequenz ab, und ist für $3,1 \times 10^5$ Hertz 0,2 cm, für $8,8 \times 10^5$ Hertz 0,1 cm und für $2,45 \times 10^6$ Hertz nur noch 0,06 cm. Oberhalb der kritischen Schlagweite sind die Funken-



Funkenspannung: Zwei gleiche Kugeln, eine Kugel geerdet. Kugeldurchmesser 1,1 cm; 760 mm Hg, 20° C.

I + 50 Hertz
• $1,1 \cdot 10^5$ „
II o $3,1 \cdot 10^5$ „
III ~ $8,8 \cdot 10^5$ „
IV $\diamond 2,45 \cdot 10^6$ „

spannungen um so niedriger, je höher die Frequenz ist. Diese Gesetzmäßigkeiten treten in der Figur noch deutlicher zutage. Hier ist für jede Frequenz die Abhängigkeit der Funkenspannung von der Schlagweite eingezeichnet. Die Kurven gehen oberhalb der kritischen

Das Bessere ist des Guten Feind. Es soll zugegeben werden, daß das Schmidtsche Buch in mathematischer Beziehung wesentlich breiter angelegt ist und deshalb einem mathematisch interessierten Leser mehr bietet als eines der anderen, dagegen vermag ich in physikalischer und technischer Richtung keine Überlegenheit zu entdecken, die doch von einem Buch, das keine Originalarbeit darstellt, sondern nur eine Verarbeitung fremder Erkenntnisse, unbedingt gefordert werden müßte. Im Gegenteil man könnte vielleicht sogar einwenden, daß die aus didaktischen Gründen zu fordernde Trennung von mathematischen und physikalischen Möglichkeiten nicht immer ganz scharf ist. Beispielsweise ist doch die Behandlung des ebenen Problems eine Sache, die ein grundsätzliches Interesse beansprucht, und in der Aerodynamik nicht deshalb von Bedeutung, weil durch die in der Praxis üblichen Flügel mit großer Spannweite und geringer Tiefe der Gedanke an den Flügel mit unendlicher Spannweite und endlicher Tiefe nahelegt, wie man nach S. 58 glauben könnte.

Beim Verarbeiten von Originalarbeiten ist auch ein Fehler stehen geblieben: das in Fig. 69, S. 191 dargestellte Profil ist ein Joukowsky-Profil (432) und es ist sowohl Höndorf, der das Beispiel zuerst bearbeitete, als auch Schmidt, der es in sein Buch mitaufgenommen hat, entgangen, daß die beim Umzeichnen auf einen größeren Maßstab entstandenen Zeichnungsungenauigkeiten die Aus- und Einbeulungen verursachen, die durch die ziemlich mühsame Transformation der z^+ -Ebene in die z -Ebene zwar „nicht völlig verschwinden, doch immerhin merklich schwächer werden“.

Schilhansl.

Berichtigung.

In dem Bericht „Die Dispersion der optischen Drehung amorpher Systeme“, von G. Kortüm, Physik. Zeitschr. 31, 643, ist die Formel (6) zu schreiben:

$$\epsilon = n^2 = 1 + \sum_h \frac{N e^2}{\pi m_h} \cdot \frac{p_h}{(v_h^2 - v^2) + i G v} \quad (6)$$

Tagesereignisse.

Vom 1. August an werden an jedem Tage um 16,00 h (bezogen auf Welle + 5) auf Welle 16060 Kilo-Hertz von der U. S. Marine Station NAA (Washington), Nachrichten gesandt über die Solarkonstante, Erdmagnetismus und Sonnenflecke. Die Nachricht beginnt mit den Buchstaben URSI (Union Radio Scientifique Internationale) und endigt mit den Buchstaben SCIENSERV (die Telegrammadresse des Science Service, Washington D. C., U. S. A.). Die Nachrichten werden in einer abgekürzten Form weitergegeben, die Interessenten erfahren können von der Redaktion dieser Zeitschrift oder direkt vom "Science Service, 21 and B streets, Washington D. C., U. S. A.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: an der Universität Würzburg Dr. Rudolf Crieger für Chemie, an der Universität

Halle Oberstudienrat Dr. Fritz Neiss für Mathematik.

Ernannt: Der Professor der organischen Chemie an der Universität Leeds Dr. C. K. Ingold in gleicher Eigenschaft an der Universität London, der ord. Professor der Chemie an der Tierärztlichen Hochschule Hannover und derzeitiger Rektor derselben Dr. Peter Danckwortt zum Mitglied der Internationalen Akademie für kriminalistische Wissenschaften (wegen seiner Arbeiten über Ermittlung von Fälschungen mit Hilfe des ultravioletten Lichtes), der Konservator am Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen Dr. Günther Scheibe zum etatsmäßigen a. o. Professor für physikalische Chemie ebenda, der Privatdozent an der Forstlichen Hochschule Eberswalde Dr. M. Köhn zum a. o. Professor für Kolloidchemie ebenda, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Ing. Hermann Salmang zum a. o. Professor für Silikatchemie an der gleichen Hochschule, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Ing. Eugen Wigner zum a. o. Professor für Theoretische Physik ebenda, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Groningen Dr. B. L. van der Waerden in gleicher Eigenschaft an der Universität Leipzig, der a. o. Professor der Chemie an der Universität Leipzig Dr. Heinrich Wienhaus zum planmäßigen ord. Professor der organischen Chemie und Vorstand der organischen Abteilung am Chemischen Laboratorium derselben Universität.

Neuer Lehrauftrag: Der Privatdozent für Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Dr. phil. Erich Hückel (zuletzt in Leipzig) hat einen Lehrauftrag für Chemische Physik an der Technischen Hochschule Stuttgart erhalten.

Gestorben: Der Herausgeber der „Mineralchemie“ und frühere ord. Professor der Mineralogie an der Technischen Hochschule Wien, Hofrat Dr. Cornelio Dölter, der frühere a. o. Professor der chemischen Technologie an der Universität Jena Hofrat Dr. Eduard Vongerichten in Sigmaringen, der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Uppsala Dr. Oskar Widman, der Direktor der Päpstlichen Sternwarte in Rom P. Giovanni Hagen, der ord. Professor für physikalische Chemie an der Universität Breslau Dr. Walter Herz.

Gesuche.

Physiker

Arbeiten vorwiegend über
Wellenmechanik, erfolgreiche Tätigkeit in Industrielaboratorium nachweisbar,
sucht Stellung

Angebote unter S. H. 30 an
den Verlag dieser Zeitschrift

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis § 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 13.20, im Ausland § 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. P. Debye, Leipzig G 1, Linnéstr. 5, Physikalisches Institut, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 20

Ausgegeben am 15. Oktober 1930

Nr. 816. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Ansprache anlässlich des 80. Geburtstages von Eugen Goldstein — 5. September 1930 — gehalten von W. Kaufmann. S. 873—876.

Vorträge und Diskussionen des VI. Deutschen Physikertages in Königsberg, Pr., vom 4.—7. September 1930:

F. Hund, Methoden der Deutung und Vorhersage von Molekelspektren. S. 876—880.

W. Weizel, Rotationsstruktur leichter Moleküle. S. 880—882.

H. Bauer, Ein rotierendes Lichtquantenmodell. S. 882—886.

E. Reichenbächer, Die Diracsche Wellengleichung I. Ordnung mit zwei Komponenten. S. 886—888.

R. Conrad, Über das Auftreten von doppelt positiv geladenen Molekülen im Kanalstrahl. Mit Tafel XXVII und XXVIII. S. 888—892.

E. Schmid, Werkstoffverformung und -festigkeit. Mit Tafel XXIX und XXX. S. 892—896.

Originalmitteilungen:

F. Schröter und G. Lubszynski, Untersuchungen zur Frage der Trägheit gasgefüllter Photozellen. S. 897—904.

G. Mönch, Herabminderung des störenden Einflusses der Heizspannung an den Enden einer Glühkathode durch eine Gegenelektrode mit überlagertem Spannungsgefälle. S. 904—908.

H. Kröncke, Sichtbarmachung kurzer Schallwellen. S. 908—909.

A. Deubner, Bemerkungen zu den Arbeiten von V. Pospišil: „Über eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie.“ S. 909—911.

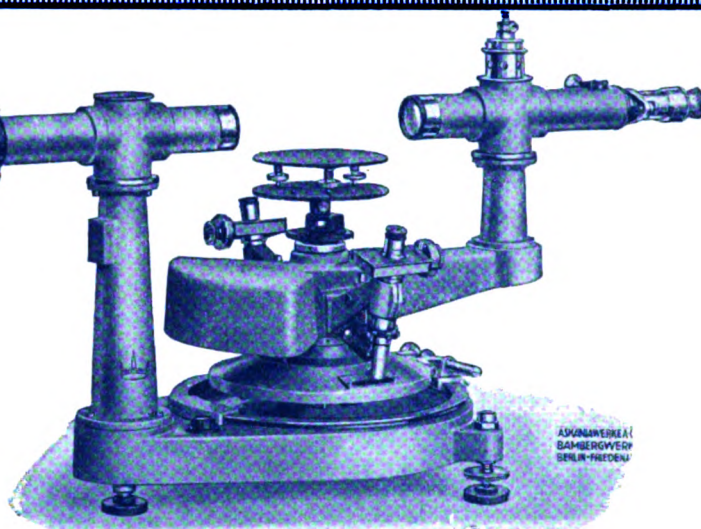
Besprechungen:

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Bd. XIII, 3. Teil. S. 911—912.

A. Duschek u. W. Mayer, Lehrbuch der Differentialgeometrie. Bd. I. S. 912.

Tagesereignisse. S. 912. — Personalien. S. 912. — Angebote. S. 912.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG



ASKANIAWERKE
BAMBERGWERK
BERLIN-FRIEDENAU

Präzisions- und Autokollimations-Spektrometer

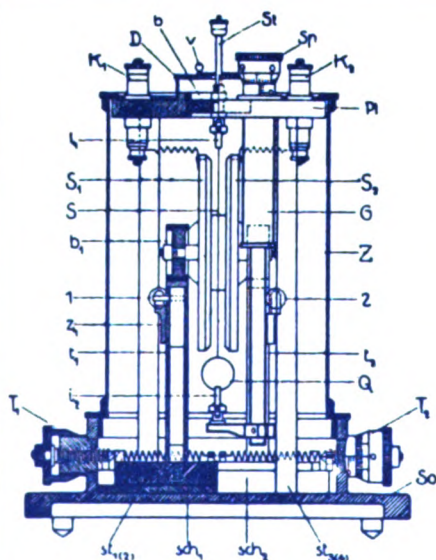
Horizontierbarer Unterbau mit Stehachse. Glasharte Lagerstellen, verspannungsfrei eingesetzte Lagerbuchse. Beobachtungsfernrohr drehbar angeordnet. Ablesung durch 2 Schraubenmikroskope mit elektrischer Beleuchtung. Apochromatische Objektive. Verstellbarer Tisch zur Aufnahme des richtungsändernden Mittels (Prisma, Gitter u. dergl.). Außenseitig Säule mit richtungsgebendem Mittel (Spalt-kollimator). Symmetrischer Spalt mit $\frac{1}{100}$ mm Einstellgenauigkeit. Vergleichsprisma gestattet abwechselnd oder gleichzeitig zwei oder mehrere Lichtquellen zu benutzen. — Lieferbar in je 2 Größen:

	Kreis:		Kollimator- und Beobachtungsfernrohr:	
Durchmesser	175	270 mm	Öffnung	30 55 mm
Teilung	$\frac{1}{6}''$	$\frac{1}{15}''$	Brennweite	300 550 mm
Ablesung	5"	1"		

ASKANIA-WERKE^{AG}
BAMBERGWERK
BERLIN FRIEDENAU
KAISERALLEE 87 / 88

Beschreibung 7730 und Angebot kostenlos

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn MÜNCHEN



Seiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170.

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Seitengalvano-
meter und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über
einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 20

15. Oktober 1930

Redaktionsschluß für Nr. 22 am 1. November 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Ansprache anläßlich des 80. Geburtstages von Eugen Goldstein — 5. September 1930 — gehalten von W. Kaufmann. S. 873.

Vorträge und Diskussionen des VI. Deutschen Physikertages in Königsberg, Pr., vom 4.—7. September 1930.

F. Hund, Methoden der Deutung und Vorhersage von Molekelspektren. S. 876.

W. Weizel, Rotationsstruktur leichter Moleküle. S. 880.

H. Bauer, Ein rotierendes Lichtquantenmodell. S. 882.

E. Reichenbächer, Die Diracsche Wellengleichung I. Ordnung mit zwei Komponenten. S. 886.

R. Conrad, Über das Auftreten von doppelt positiv geladenen Molekülen im Kanalstrahl. Mit Tafel XXVII und XXVIII. S. 888.

E. Schmid, Werkstoffverformung und -festigkeit. Mit Tafel XXIX und XXX. S. 892.

Originalmitteilungen:

F. Schröter und G. Lubszynski, Untersuchungen zur Frage der Trägheit gasgefüllter Photozellen. S. 897.

G. Mönch, Herabminderung des störenden Einflusses der Heizspannung an den Enden einer Glühkathode durch eine Gegen-

elektrode mit überlagertem Spannungsgefälle. S. 904.

H. Kröncke, Sichtbarmachung kurzer Schallwellen. S. 908.

A. Deubner, Bemerkungen zu den Arbeiten von V. Pospisil: „Über eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie. S. 909.

Besprechungen:

Handbuch der Experimentalphysik. Bd. XIII. 3. Teil. S. 911.

A. Duschek u. W. Meyer, Lehrbuch der Differentialgeometrie. Bd. I. S. 912.

Tagesereignisse. S. 912.

Personalien. S. 912.

Angebote. S. 912.

Ansprache anläßlich des 80. Geburtstages von Eugen Goldstein — 5. September 1930 — gehalten von W. Kaufmann.

Hochansehnliche Festversammlung, verehrte Gäste!

Sehr verehrter Herr Goldstein!

Die Physik der arbeitsreichen Jahrzehnte, auf die Sie heute zurückblicken, war noch beherrscht von dem Grundgedanken einer uneingeschränkten Geltung des Kausalgesetzes im großen wie im kleinsten. Heute herrscht der Zufall im Spiel der Atome und Elektronen und nur statistischen Wert haben die Gesetze des Makrokosmos. So wollen wir auch heute dem glücklichen Zufall huldigen, der es gefügt hat, daß gerade in diesem, Ihrem Jubeljahr Königsberg der Sitz unserer Tagung wurde, dessen — angeblich — rauhes Klima einen vorsorglichen Vorstand veranlaßte, die Tagung etwa 2 Wochen früher zu legen als sonst üblich. Denn nur durch diesen Zufall ergab sich die uns alle erfreuende Möglichkeit, hier während unserer Versammlung den heutigen Tag zu feiern, an dem vor 80 Jahren Ihre Augen den sichtbaren Teil des großen Strahlenspektrums erblickten, dessen Erforschung ein großer Teil Ihrer rastlosen Lebensarbeit gewidmet war. Es waren glückhafte Augen, die eine gütige Natur Ihnen mitgegeben hat, Augen, die fähig waren, feinste Form- und Farbenunterschiede auch dort noch wahrzunehmen, wo ein anderer nur ein formloses Gemisch erblickte; dazu auch einen äußerst ausgebildeten Ordnungssinn, der alle

Einzelheiten zu zergliedern und die Glieder, Zusammengehöriges als solches erkennend, sinnvoll zu ordnen weiß. Als drittes kommt hinzu eine schöpferische sinnliche Phantasie, die unermüdetlich neue Möglichkeiten und Formen voraussieht und sie in Versuchsanordnungen verwirklicht.

So konnten Sie erfolgreich eine Versuchsmethodik durchführen, die mit gleicher Konsequenz wohl seit Faradays Zeiten nicht mehr angewandt wurde, nämlich: Variation der Versuchsbedingungen bis zur äußersten Grenze des Möglichen als Ziel, dabei weniger das Aufdecken funktioneller in Maß und Zahl ausdrückbarer Zusammenhänge, als vielmehr die Auswahl unter einer Vielheit denkbarer Deutungen durch die Methode der Ausschließung aller bis auf eine oder wenige; durch das Baconsche „experimentum crucis“.

Wer, wie der Vortragende, einen Einblick in Ihre stille Arbeitsstätte tun durfte, der war sicher zunächst erstaunt, wie geringfügig die Hilfsmittel waren, die Sie zu Ihren Arbeiten gebrauchten. Die dauernde Einrichtung Ihres Laboratoriums bestand aus nichts weiterem, als einer Geißlerischen Quecksilberpumpe mit Handbetrieb, die Sie mit einer Virtuosität handhabten, wie ein Fechtmeister seinen Degen, einem Funkeninduktor, einem Spektroskop, einigen Leidener Flaschen, einem Glasblasetisch und als einzigen Meßinstrumenten einem Funkenmikrometer, einem

Maßstab und einem Zirkel. So einfach diese Grundausstattung, so unendlich vielfach an Zahl und Formen waren die Entladungsröhren, die Sie ersannen, die Ihnen in den ersten beiden Jahrzehnten Ihrer Tätigkeit ein Berliner Glasbläser für einen Einheitspreis lieferte, die später Ihr Laboratoriumsdiener herstellte. Für eine Arbeit aus dem Jahre 1918 geben Sie selbst an, mehr als 700 Röhren benutzt zu haben, von denen fast eine jede Sie neue, in keiner der anderen Röhren beobachtbare Erscheinungen erkennen ließ.

Doch Glas bricht ja so leicht und leider hat nicht immer die nötige Sorgfalt und das nötige Verständnis über Ihren Schätzen gewacht. So wie einst barbarische Urenkel die Bauten ihrer Vorfahren als Steinbrüche benutzten, so diente ein großer Teil Ihrer Röhren, die in einigen Kisten auf dem Boden des Berliner Instituts nach Ihrem Fortgang verblieben waren, späteren Insassen des Instituts, als nach Röntgens großer Entdeckung das in Berlin zeitweise verpönte Arbeiten mit Vakuumentladungen wieder in Schwung kam, als bequeme Fundgrube für Aluminiumelektroden. Ich muß leider gestehen, mich an diesen Raubzügen beteiligt zu haben, bis die Lektüre Ihrer Arbeiten mir die Augen öffnete. Aber da war schon nicht mehr viel zu retten.

Dem aufmerksamen Leser Ihrer Arbeiten kann nicht entgehen, daß Sie wie wenige befähigt waren, Ihren Gedanken einen präzisen, logisch scharfen, sprachlich trefflichen Ausdruck zu geben. So konnten Sie sich als erster Systematiker auf einem Erscheinungsgebiet bewähren, das in der verwirrenden Fülle seiner Einzelheiten so viele andere zu irrigen oder mindestens sprachlich ungenauen Darstellungen veranlaßte. Die Nomenklatur der Erscheinungen, sowohl der bereits vorher gekannten, als auch der von Ihnen neu entdeckten, ist, so wie Sie sie schufen, internationales Sprachgut geworden: Wenn heute von Kathodenstrahlen, Kanalstrahlen, Striktionsstrahlen, von I., II., III. Kathodenschicht, von Deflexion, von Nachfarben gesprochen wird, so wissen vielleicht viele, die diese Bezeichnungen nur aus Lehrbüchern kennenlernten, gar nicht, daß Sie es waren, der diese so knappen und sprachlich gut klingenden Namen geschaffen hat.

So hatte die Natur Ihnen alle Gaben verliehen, die einem guten Lehrer vonnöten; das Schicksal hat es anders mit Ihnen gemeint, niemals haben Sie Ihre Erkenntnisse einem Schülerkreise direkt übermitteln können; eine stille Forschertätigkeit, zuerst im Berliner Physikalischen Institut unter Helmholtz, dann als Leiter des physikalischen Laboratoriums

der Berliner Sternwarte, wurde Ihr Lebenslauf.

Und doch haben Sie tausende eifrige Schüler gehabt und ihre Zahl vermehrt sich noch dauernd; aber wohl keiner von ihnen kennt seinen Lehrer. Ich selbst wußte bis vor wenigen Wochen noch nicht, daß ich selbst zu den allerersten dieser Schar gehört habe: Als im Jahre 1889 die hauptsächlich durch die Initiative des damaligen Sternwartendirektors Wilhelm Förster gegründete Berliner „Urania“ eröffnet wurde, da fand wohl neben den Vorträgen bei weitem den meisten Anklang der Physiksaal, in welchem der Besucher nicht bloß ihm unverständliche Apparate anstaunen durfte, sondern an Hand beigelegter Anweisungen selbst experimentieren konnte; wenn auch die Tätigkeit sich dabei meist auf das Drücken eines Knopfes oder das Drehen eines Hebels beschränken mußte, so hatte man doch das beglückende Gefühl, durch eigenes Wirken in die Geheimnisse der Natur zu blicken; ich denke an diese ersten physikalischen Versuche, die ich damals als Primaner und eifriger Stammgast der Urania ausführte, noch heute mit lebhafter Freude zurück. Die Urania ist in ihrer alten Form längst nicht mehr vorhanden, aber das Deutsche Museum in München hat die Idee übernommen und weiter ausgeführt. Wer aber weiß, daß Sie es waren, von dem diese Anordnungen zuerst vorgeschlagen und ausgeführt sind? Ich kann Ihnen da, sehr verehrter Herr Jubilar, einen leisen Vorwurf nicht ersparen, einen Vorwurf, der Ihnen aber nur Ehre macht, nämlich den Ihrer allzu großen Bescheidenheit. Warum mußten Sie denn auch die einzige Stelle Ihrer vielen Arbeiten, in der Sie diese Ihre stille Lehrtätigkeit erwähnen, unter einem ganz andersartigen Titel verstecken? Ihr Name verdiente, am Eingang der physikalischen Experimentiersäle des Deutschen Museums eingegraben zu werden.

Aber wie hoch auch immer man dieses anonyme Wirken in die Breite einschätzen mag, Ihre Hauptarbeit war doch die reine Forschungstätigkeit, durch die einen Querschnitt zu ziehen, mir nun gestattet sei.

Ein großes Erscheinungsgebiet ist immer wieder der Gegenstand Ihrer Forschungen gewesen, die Vorgänge bei der elektrischen Strömung durch verdünnte Gase, diese aber haben Sie mit allen ihren Begleiterscheinungen untersucht: Die örtlichen Verschiedenheiten des Leuchtens in einer Entladungsröhre mit ihrer Mannigfaltigkeit von strahlenartigen Gebilden; die spektralen Unterschiede der einzelnen Lichtgebilde, ihre verändernden Einwirkungen auf den Gasgehalt, sowie auf getroffene

festen und flüssigen Körper, die sich im Auftreten von Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Färbung, Ozonbildung usw. kundtaten.

So haben Sie zuerst in dem schon von Hittorf untersuchten sog. „negativen Glimmlicht“ drei sich teilweise durchdringende Gebilde streng zu scheiden gelehrt und ihre Ausbreitungsgesetze schon zu einer Zeit exakt bestimmt, als noch keinerlei brauchbare Vorstellung von der eigentlichen Natur der von Ihnen als I., II., III. Kathodenschicht bezeichneten Gebilde vorlag. Wir deuten jetzt die erste als „Molionen“ (n -stark) mit teils Plus- teils Minusladung, die zweite als primäre, d. h. an der Kathode losgelöste Elektronen oder eigentliche „Kathodenstrahlen“, die dritte haben Sie selbst schon als mit der zweiten wesensgleich, aber längs der Bahn der zweiten ausgelöst und von geringerer Steifigkeit erkannt, wir kennen sie jetzt als Sekundärelektronen, von den primären als Produkt der Stoßionisation aus den getroffenen Gasmolekeln befreit. Sie haben in Ihrer vor gerade 50 Jahren erschienenen Arbeit „Über eine neue Art elektrischer Abstoßung“ die von Ihnen gefundene Abstoßung der Kathodenstrahlen an einer zweiten Kathode eingehend beschrieben und durch Variation der Spannungsverhältnisse bereits ein Gesetz gefunden, das die Ablenkung darstellt als proportional einem Quotienten aus:

$$\frac{\text{ablenkende Kraft}}{\text{Steifigkeit des Strahls}},$$

wobei der Zähler proportional der Spannung der ablenkenden, der Nenner proportional der Spannung der emittierenden Kathode wächst. 17 Jahre später zeigten Kaufmann und Aschkinass, daß der Proportionalitätsfaktor sich aus den Röhrendimensionen und dem Kathodenfeld berechnet unter der Annahme einer rein elektrostatischen Ablenkung bewegter Teilchen.

Sie haben ferner gezeigt, daß jede einzelne Schicht des positiven Lichtes sich bezüglich ihrer magnetischen Beeinflussbarkeit wie eine selbständige Entladung verhält, eine Tatsache, die molekularmechanisch ihre spätere Deutung durch die Theorie der Stoßionisation gefunden hat.

Sie fanden im Jahre 1882, also schon vor Hittorf (1884) die entladungsfördernde Eigenschaft glühender Kathoden und erklärten die bei glühendem Platin auftretenden Unregelmäßigkeiten durch ein — nicht näher untersuchtes —

leitendes Depositum auf der Kathode. Von hier führt eine gerade Entwicklungslinie zur Wehneltkathode und zu unserer riesenhaften Röhrenindustrie.

Den Gipfelpunkt Ihrer Leistungen auf dem Teilgebiet der elektrischen Strahlen stellt ohne Zweifel Ihre Entdeckung der Kanalstrahlen dar, von denen es Ihnen dann später zu zeigen gelang, daß sie nicht nur, wie ihr Name besagt, auf der Rückseite einer von Kanälen durchbohrten Kathode auftreten, sondern auch, wenn auch durch die übrigen Lichtgebilde meist stark verdeckt, im eigentlichen Entladungsraum. Seitdem



durch Wien die magnetische und elektrische Ablenkbarkeit der Kanalstrahlen und damit ihre Natur als meist positiv geladene Atome und Moleküle festgestellt ist, sind sie in der Hand namentlich Atons zu dem exaktesten Hilfsmittel der Atomgewichtsbestimmung geworden. Ihnen selbst gelang es noch in den Jahren 1917 bis 1922 eine neue Erzeugungsart rascher positiver Strahlen zu finden, die Sie „Magnetkanalstrahlen“ nannten. Es wäre eine dankbare Aufgabe für jüngere Physiker, den höchst eigenartigen Entstehungsmechanismus dieser Strahlen aufzuklären.

Ich wende mich zu Ihren Untersuchungen über die Spektren der Gase: Sie haben in jungen Jahren, im Jahre 1874, damit begonnen, haben zunächst die Entstehungsbedingungen von mehrfachen Spektren beim gleichen Gase zu klären versucht und sind im Verlaufe dieser Untersuchungen schließlich zu zwei fundamentalen Entdeckungen gelangt: Die eine ist die im Jahre 1907 erfolgte Auffindung der von Ihnen als „Grundspektren“ bezeichneten zweiten Linienspektren der Alkalimetalle bei großer Entladungsdichte. Sie schreiben diese Grundspektren einfacheren Gebilden zu, als die Serienspektren; wir wissen jetzt in der Tat, daß das Serienspektrum dem neutralen, das „Grundspektrum“ dem einfach ionisierten, also um ein Elektron verarmten Atom angehört.

Ihre zweite spektrale Entdeckung ist die Auffindung eines Bandenspektrums des He , das (mit Ihren Worten) „zum Serienspektrum im gleichen Verhältnis zu stehen scheint, wie das Bandenspektrum des Wasserstoffs zu seinem Serienspektrum“.

Für Ihr scharfes Auge gab es nichts Nebensächliches. Weil Sie Ihre Untersuchungen be-

wußt, soweit wie möglich unabhängig von hypothetischen Hilfsvorstellungen durchführten, so registrierten Sie mit gleicher Liebe so manche Erscheinung, die ein durch theoretische Voreingenommenheiten in seiner Aufmerksamkeit begrenzter Beobachter nur zu leicht übersah. So mußten Ihre Arbeiten über Phosphoreszenz unter dem Einfluß leuchtender Entladungen Sie notwendig zur Entdeckung der

„Nachfarben“

führen, d. h. der Verfärbung chemischer Verbindungen unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen. Sie konnten nachweisen, daß diese Färbungen auch auftraten, wenn das Salz aus farblosen elementaren Bestandteilen aufgebaut war (Ammoniumsalze), daß die Ursache der Färbung also wohl in einer physikalischen Modifikation zu suchen sei. Sie fanden auch den mächtigen Einfluß allerkleinster Verunreinigungen auf die Nachfarben und wiesen damit den Weg zu ihrer engen Verknüpfung mit der ähnlichen zeigenden Phosphoreszenz fester Körper. Wir deuten die von Ihnen vermutete physikalische Modifikation jetzt als Ablösung und Entfernung eines Elektrons auf ein höheres Energieniveau.

Die Ausdehnung dieser Untersuchung auf Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, führte Sie zur Anwendung der flüssigen Luft und damit zur Entdeckung der eigentümlichen Phosphoreszenz-Linienspektren

fester aromatischer Verbindungen, auch hier unter Nachweisung des Entstehens eines veränderten Zustandes der Substanzen auch nach Aufhören der Bestrahlung.

Fürwahr ein großes und trotz der selbstgewollten Beschränkung vielseitiges und in seinen Auswirkungen auf die Entwicklung der Wissenschaft fruchtbares Lebenswerk, auf das Sie zurückblicken können. Noch längst ist nicht alles ausgeschöpft, was an interessanten Tatsachen in Ihren Veröffentlichungen zu finden ist. Und viel, sehr viel liegt unveröffentlicht noch in Ihrem Schreibtisch verborgen.

Unter dem, was Sie veröffentlicht haben, gehört ein gut Teil unter die Reihe der klassischen Arbeiten der Physik.

Die Deutsche Physikalische Gesellschaft hat geglaubt, dieser Meinung auch einen äußeren Ausdruck geben zu sollen, indem sie eines ihrer Mitglieder, Herrn Professor Gehrcke veranlaßt hat, Ihre Arbeiten über Kanalstrahlen für die bekannte Sammlung „Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften“ zu bearbeiten. Ich gestatte mir, Ihnen zum Andenken an den heutigen Tag das soeben erschienene Bändchen zu überreichen und mit dem Wunsche zu schließen, daß Sie noch lange sich an dem Blühen und Reifen der Saat erfreuen mögen, die Sie gesät haben.

(Eingegangen 8. September 1930.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VI. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN KÖNIGS- BERG, PR., VOM 4.—7. SEPTEMBER 1930.

F. Hund (Leipzig), Methoden der Deutung und Vorhersage von Molekelspektren.

Theoretische Betrachtungen über Molekelbau und Bandenspektren dürfen aus zwei Gründen Interesse beanspruchen. Einmal bietet sich hier die Möglichkeit, die Quantenmechanik auf nicht mehr ganz einfache Systeme anzuwenden und die theoretischen Ergebnisse an dem reichhaltigen Material der Bandenspektren nachzuprüfen. Andererseits vermag eine Theorie der Molekeln eine Verbindung zwischen bisher getrennten Gebieten der experimentellen Forschung herzustellen: zwischen der Chemie und der Spektroskopie. Auch für den Bau der Atomkerne vermag sie Fingerzeige zu geben.

I. Grundlage.

Die wesentliche Leistung in der Theorie der Molekelspektren war die Schaffung der Quantenmechanik von den Bohrschen Ideen bis zur Vervollständigung in den letzten Jahren. Alles andere war nur Anwendung dieser Quantenmechanik auf das spezielle System Molekel und die Auffindung der dabei zweckmäßigen Vereinfachungen.

Für qualitative Betrachtungen genügt es häufig, die Quantenmechanik in der einfachen Form des Korrespondenzprinzips zu benutzen: manche Eigenschaften der Bandenspektren (Schwingungs- und Rotationsstrukturen) sind daher auch schon früh gedeutet worden. Eine

Theorie der Bandensysteme konnte jedoch erst auf Grund der neuen Quantenmechanik begonnen werden.

Bei einem so verwickelten System, wie es eine Molekel ist, ist man weitgehend auf allgemeine Sätze angewiesen. Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, daß z. B. aus der Invarianz eines mechanischen Systems gegen Drehung um eine feste Achse ein Drehimpulssatz folgt: der Drehimpuls um diese Achse ist zeitlich konstant, und in die Bewegung geht eine gleichförmige Rotation um diese Achse in einfacher Weise ein. In der Quantenmechanik sind es noch viel mehr die Symmetrieeigenschaften der Systeme, die Aussagen über ihr Verhalten ermöglichen. Das Vorhandensein bestimmter Symmetrieeigenschaften eines mechanischen Systems führt zu einer Einteilung der Terme nach den Symmetrieklassen der Schrödingerschen Eigenfunktionen. Durch Numerierung der Symmetrieklassen kann man Quantenzahlen definieren. Besonders allgemeine Ergebnisse hierüber lieferte die Anwendung der Gruppentheorie (durch Wigner, v. Neumann und Witmer). Das erwähnte Beispiel der Achsensymmetrie führt durch Numerierung der Symmetrieklassen zur Einführung einer Quantenzahl M , die dem Drehimpuls um die Achse entspricht, und zu einer Kombinationsregel $\Delta M = 0, \pm 1$. Invarianz gegen eine beliebige Drehung führt zur Einführung einer Quantenzahl J , die dem Gesamtdrehimpuls entspricht, und zur Kombinationsregel $\Delta J = 0, \pm 1$. Ferner spielen Spiegelungssymmetrien eine Rolle; auch sie führen zu Kombinationsregeln. Schließlich sind die Systeme mit mehreren Elektronen wegen der Gleichheit der Elektronen in diesen symmetrisch; das führt zur Existenz mehrerer nicht kombinierender Termsysteme, also zu einem Kombinationsverbot. Bei Molekeln mit gleichen Kernen gilt entsprechendes für die Kerne.

Für die Behandlung verwickelter Systeme ist wichtig, daß oft eine Abstufung der Größenordnungen der verschiedenen Kräfte vorhanden ist. Sie erlaubt oft eine mehrfache Anwendung der allgemeinen Sätze, indem etwa das System in Strenge eine bestimmte Symmetrie hat und bei Vernachlässigung kleiner Kräfte weitere Symmetrien vorhanden sind. Darauf beruht überhaupt die Möglichkeit einer qualitativen Behandlung der Atom- und der Molekelspektren.

Die Rolle einer solchen Abstufung der Kräfte läßt sich leicht bei den Atomspektren erläutern. Bei leichten Atomen ist der Einfluß des Elektronenspins klein; die Wechselwirkung der Elektronen miteinander kann genähert dadurch beschrieben werden, daß man jedesmal ein Elektron in einem durch Ausschmieren der übrigen ent-

stehenden kugelsymmetrischen Kraftfeld betrachtet. Man hat also in erster Näherung nur Bewegungen von je einer Partikel in einem Kraftfeld mit einfachen Eigenschaften. Die in zweiter Näherung berücksichtigte feinere Wechselwirkung der Elektronen ändert die Terme noch etwas und läßt sie aufspalten. Die Gleichheit der Elektronen bedingt dabei verschiedene nicht kombinierende Termsysteme; in dritter Näherung, mit Spin, werden sie zu Systemen verschiedener Multiplizität. Die Drehimpulssätze liefern für die einzelnen Elektronen die Quantenzahlen L , für das ganze Atom ohne Spin L und mit Spin S . S numeriert die Symmetrieklassen in bezug auf die gleichen Elektronen.

II. Allgemeines über Molekeln.

Wesentlich für den Aufbau der Bandenspektren ist, daß wir im allgemeinen folgende Abstufung der Kräfte haben: Der Einfluß der Rotation auf die Energie ist klein gegen den der Schwingung, dieser ist klein gegen den der Elektronenbewegung. Der Einfluß des Spins kann größer oder kleiner sein, als der der Rotation.

Die Abstufung der Kräfte hat zur Folge, daß man für die Rotation die Molekel in erster Näherung durch ein einfaches Modell ersetzen kann. Wenn die Elektronenbewegung keinen mittleren Drehimpuls hat, ist das Modell einfach das starr gedachte Gerüst der Kerne. Wenn sie einen Drehimpuls hat, ist das Modell ein starrer Körper mit eingebautem Schwungrad. Die Achse dieses Schwungrades ist meist an eine feste Richtung im Kerngerüst gekoppelt, sie kann aber durch Einwirkung der Rotation allmählich entkoppelt werden. Die Entkoppelung des vom Spin herrührenden Anteils des Elektronendrehimpuls bei zweiatomigen Molekeln ist schon länger empirisch bekannt. Dagegen hat erst im vorigen Jahre Weizel an He_2 und anderen Molekeln auch die Entkoppelung des Bahndrehimpuls empirisch aufgezeigt. Er hat damit eine große Gruppe recht verwickelt aussehender Rotationsstrukturen von zweiatomigen Molekeln deuten können und die Termordnung solcher Molekeln möglich gemacht.

Die Grobstruktur des Termschemas wird durch die Betrachtung eines Mehrzentrensystems geliefert, d. h. eines Systems aus mehreren, den Kernen entsprechenden Kraftzentren, deren Lage fest, aber durch willkürliche Parameter bestimmt ist, und aus frei beweglichen Elektronen. Die Termwerte eines solchen Systems sind Funktionen der Zentrenabstände. Wenn sie bei bestimmten Werten der Abstände Minima haben, so geben diese die Gleichgewichtslagen

der entsprechenden Molekeln. Die Behandlung ist bisher nur für das Zweizentrensystem einigermaßen durchgeführt.

III. Zweiatomige Molekeln.

Im Zweizentrensystem, das die Grobstruktur des Termschemas der zweiatomigen Molekeln geben soll, kann man bei leichten Kernen den Spineinfluß als klein ansehen und die Wirkung der übrigen Elektronen auf eines jedesmal genähert dadurch berücksichtigen, daß man die übrigen achsensymmetrisch ausgeschmiert denkt. Die Bewegung jedes Elektrons ist dann eine Bewegung in einem achsensymmetrischen Ersatzfeld. Dem Drehimpuls um die Zentrenachse entspricht die Quantenzahl λ der einzelnen Elektronen, die wir auch durch die Symbole σ , π , $\delta \dots$ (entsprechend $\lambda = 0, 1, 2 \dots$) bezeichnen. Die zweite Näherung führt zu Vektorzusammensetzung der Drehimpulse der Bahnen und der Spins; sie liefert die Quantenzahlen A (Symbole $\Sigma, \Pi, \Delta \dots$) ohne Spin und Ω mit Spin, entsprechend den gesamten Drehimpulsen um die Zentrenachse. Die Gleichheit der Elektronen liefert nicht kombinierende Termsysteme, die bei Zufügung des Spins zu Systemen verschiedener Multiplizität werden. Etwaige Gleichheit der Zentren (Molekeln mit gleichen Kernen) gibt eine Unterscheidung gerader und ungerader Terme des Zweizentrensystems. Alle diese Symmetrieeigenschaften geben Kombinationsregeln. Die Mannigfaltigkeit und genäherte Energie der Terme der einzelnen Elektronen (Reihenfolge der Bindung) kann durch Interpolation zwischen den bekannten Grenzfällen weitgetrennter Kerne (zwei Atome oder Ionen) und vereinigte Kerne (ein Atom) gefunden werden.

Fig. 1 gibt die so gefundene, vermutete Reihenfolge der Zustände der einzelnen Elektronen in dem rotationssymmetrischen Ersatzfeld an für den Fall, daß das Feld auch zur Mittelebene zwischen den Zentren symmetrisch ist (für Molekeln mit gleichen Kernen). Links haben wir die Reihenfolge für kleine, rechts die für große Zentrenabstände. Beim Übergang von kleinen zu großen Abständen ist beachtet, daß der Zentrenabstand zunächst für die inneren Elektronen verhältnismäßig groß wird, später auch für die äußeren Elektronen. Ferner ist beachtet, daß λ , sowie die Gerad- oder Ungeradheit der Terme beim Übergang erhalten bleiben.

Für die Aufstellung der Termschemata ergibt sich folgendes Rezept (Mulliken, Hund, Wigner-Witmer, Herzberg, Lennard-Jones): Zuerst betrachte man die einzelnen Elektronen unabhängig im achsensymmetrischen Ersatzfeld; die Reihenfolge der Bahnen entnimmt

man bei gleichen Zentren aus Fig. 1. Will man im Termschema bei gleichen Zentren auch den Übergang zu getrennten Atomen erhalten, so kommt man mit dem einfachen Ersatzfeld nicht immer aus. Vielmehr hat man zu berücksichtigen, daß bei Trennung der beiden Zentren

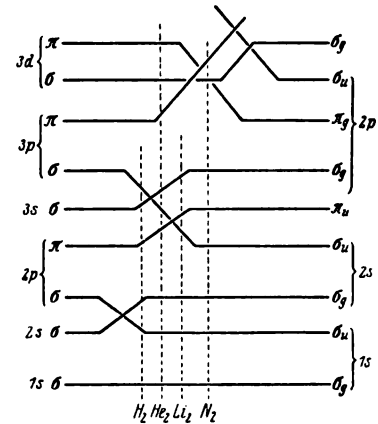


Fig. 1.

der Rest oft (bei ungerader Zahl der Restelextronen immer) unsymmetrisch wird. Nur so erhält man auch die angeregten Terme in Übereinstimmung mit der Erfahrung (Hund).

Die feinere Wechselwirkung der Elektronen liefert dann Term aufspaltungen, die durch Vektorzusammensetzungen und Symmetriebetrachtungen gefunden werden. Schließlich ist durch geeignete Abschätzung zu untersuchen, ob ein Minimum der Termenergie als Funktion des Zentrenabstandes existiert, ob also die Kerne auch frei eine Gleichgewichtslage haben und der Zweizentrensystemterm einem Molekelterm entspricht.

Bei diesem Verfahren geht es nicht immer ganz ohne Willkür ab. Denn es handelt sich um eine Systematik, die manche nur angenähert erfüllte Symmetrieeigenschaft benutzt. Es kann nicht nur vorkommen, daß die Vorhersage eines Spektrums verschiedene Möglichkeiten offen lassen muß, zwischen denen die Erfahrung zu entscheiden hat, sondern es können sogar bei genauer Kenntnis der empirischen Spektren (allerdings wohl in selteneren Fällen) Unbestimmtheiten in der Zuordnung zum theoretischen Schema entstehen. In geringerem Maße kennt man so etwas von den Atomspektren her.

IV. Die Termschemata der einfachsten zweiatomigen Molekeln.

Die letzten Jahre haben uns eine ziemlich vollständige Termordnung der Spektren der Wasserstoffmolekel (Richardson und Mitarbeiter, Finkelburg und Mecke, Dieke,

Weizel) und eine noch vollständigere der Heliummolekel (Curtis und Mitarbeiter, Dieke, Takamine, Imanishi und Suga, Weizel) gebracht. Erst diese Arbeiten haben es ermöglicht, abzuschätzen, wie weit das eben angegebene Rezept für die Deutung der empirischen

Deutung der Kerne in den einzelnen Elektronenzuständen an (berechnet mit der Formel von Morse aus Schwingungsfrequenz, Kernabstand im Gleichgewicht und Dissoziationsenergie), damit die Energie der Terme des Zweizentrensystems als Funktion des Zentrenabstandes. Die

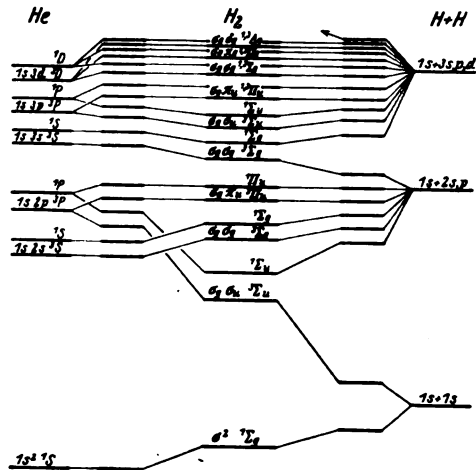


Fig. 2.

Spektren fruchtbar ist. Es hat sich gezeigt, daß die theoretisch aufgestellten Termschemata wirklich den empirisch gefundenen weitgehend entsprechen. Fig. 2 zeigt das theoretische Schema der H_2 -Molekel, Fig. 3 die daraus entnommenen wichtigsten Kombinationen (Bandensysteme). Die meisten davon sind empirisch gefunden.

Das Aussehen des Termschemas ist wesentlich bestimmt durch die Reihenfolge in der Bindung der einzelnen Elektronen. Wichtig ist

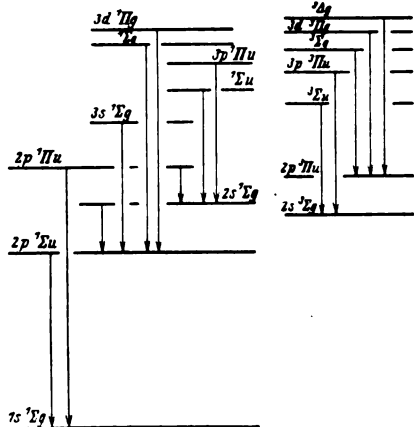


Fig. 3.

daher die Entscheidung, bei welchen Kernabständen die in Fig. 1 angegebenen Überschneidungen erfolgen. Die Überschneidung von $2s\sigma$ und $2p\sigma$ läßt sich im H_2 -Spektrum aufzeigen. Fig. 4 gibt die potentielle Energie für die Schwin-

genannte Überschneidung ist die der zweiquantigen Terme $1s\sigma 2p\sigma^1\Sigma_u$ und $1s\sigma 2s\sigma^3\Sigma_g$, bzw. der zweit- und dritttiefsten Kurve in Fig. 4. Daß der Term $1s\sigma 2p\sigma^1\Sigma_u$ für große Abstände zu den zweiquantigen Termen geht (im Gegensatz zu $2p\sigma$ in Fig. 1), folgt mit der oben erwähnten Verfeinerung der Theorie. Der Rest der He_2 -Molekel ist $1s\sigma^2 2p\sigma$ (Weizel); die Überschneidung von $2p\sigma$ und $1s\sigma$ ist also hier schon vollzogen. Bei Li_2 kommt $3p\sigma$ als nächste Bahn nach $2s\sigma$. Fig. 5 gibt das theoretische Schema, es entspricht der empirischen Reihenfolge. BO , CN , CO^+ und wohl auch N_2^+ haben drei nahe beieinanderliegende Terme, die zeigen, daß die Bahnen $3p\sigma$, $2p\pi$, $3s\sigma$ energetisch

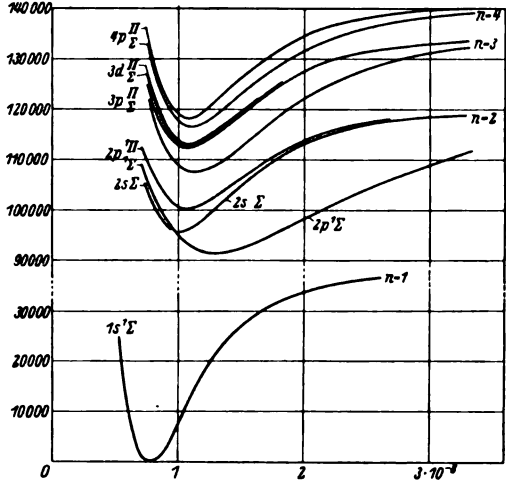


Fig. 4.

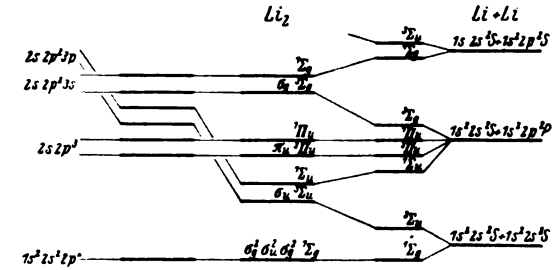


Fig. 5.

noch benachbart sind; doch liegt $3p\sigma$ schon tiefer als $2p\pi$ und $3s\sigma$. Die „Edelgasnatur“ von N_2 beruht darauf, daß keine Überschneidungen der 14 tiefsten Elektronenbahnen $1s\sigma^2$, $2s\sigma^2$, $2p\sigma^2$, $2p\pi^4$, $3s\sigma^2$, $3p\sigma^2$ mit höheren stattfinden.

Daß die Elektronentermschemata der Molekeln im allgemeinen verwickelter sind als bei den Atomen, liegt daran, daß häufiger als dort verschiedene Elektronenbahnen nahezu gleiche Energie haben aus zwei Gründen: Die Terme sind stärker aufgespalten wegen der geringeren Symmetrie des Systems, und es kommen Überschneidungen vor. Die geringere Symmetrie hat wieder zur Folge, daß die Auswahl an Möglichkeiten für den Grundterm geringer ist: Fast alle Molekeln mit gerader Elektronenzahl sind daher diamagnetisch.

Das Schema der Fig. 1 zeigt bei Anwendung auf alle Elektronen des Grundzustandes die Bedeutung der einzelnen Elektronenbahnen für die chemische Bindung bei zwei gleichen Atomen. Unter Verallgemeinerung von Betrachtungen bei Mulliken, Heitler, London, Lennard-Jones können wir hier von echter chemischer Bindung oder von Valenzbindung sprechen, wenn der Energiegewinn beim Nähern der beiden Atome auf einer Umordnung in der energetischen Reihenfolge der Elektronenbahnen beruht. Wir werden also in Fig. 1 sagen: Ein Elektron σ_u ($1s$) ist für Bindung ungünstig oder lockert eine durch andere Elektronen begünstigte Bindung, weil der entsprechende Term beim Nähern der Kerne höher rückt als andere Terme; ein Elektron σ_g ($2s$) oder π_u ($2p$) oder σ_g ($2p$) oder σ_g ($3s$) usw. begünstigt die Bindung; ein Elektron σ_u ($2s$), π_g ($2p$), σ_u ($2p$), σ_u ($3s$) ist ungünstig für Bindung. Sprechen wir in diesem Sinne kurz von bindenden und lockernden Elektronen, so hängt die Festigkeit der Bindung grob qualitativ von der Zahl der bindenden Elektronen minus der Zahl der lockernden Elektronen ab. In den Grundzuständen zweier gleicher Edelgasatome ist diese Differenz Null; bei zwei Alkaliatomen im Grundzustande hat jedes ein bindendes Elektron (σ_g^2); bei zwei Erdalkaliatomen im Grundzustande ist die Differenz wieder Null ($\sigma_g^2\sigma_u^2$); bei zwei N -Atomen im Grundzustande gibt jedes drei bindende Elektronen zur Anordnung $\pi_u^4\sigma_g^2$; zwei O -Atome geben je drei bindende und ein lockerndes Elektron zur Anordnung $\pi_u^4\sigma_g^2\pi_x^2$; zwei F -Atome geben je drei bindende und zwei lockernde Elektronen zur Anordnung $\pi_u^4\sigma_g^2\pi_x^4$. Bei angeregten Zuständen ist das Schema der Fig. 1, wie gesagt, etwas abzuändern, es gilt aber die hier gegebene Regel.

V. Rechnungen über zweiatomige Molekeln.

Auf die zahlreichen Berechnungen von Molekeleigenschaften kann ich nur kurz eingehen. Wir haben es da einmal mit allgemeinen Untersuchungen zu tun, wie die verschie-

den Größenordnungen der Kräfte für Näherungsverfahren ausgenutzt werden können. Born und Oppenheimer untersuchten das Verhältnis von Elektronenbewegung, Schwingung und Rotation, Heitler und London die Wechselwirkung zweier Atome bei Annäherung, London und Eissenschitz zeigten, wie auch andere als Valenzkräfte bei der Weiterführung der Störungsrechnung ihren Ausdruck finden.

Für spezielle Termberechnungen sind im wesentlichen drei Methoden benutzt worden. Die eine, zuerst von Heitler und London benutzte, geht von den Zuständen zweier getrennter Atome aus und berechnet ihre gegenseitige Störung. So sind Terme von H_2^+ berechnet worden (Morse und Stueckelberg, den Grundzustand hatte schon Burrau auf andere Weise berechnet), der Grundzustand von H_2 (Heitler und London, Sugiura), einige angeregte H_2 -Terme (Kemble und Zener) und der Grundterm von Li_2 (Delbrück). Die zweite Methode (nur in wenigen Fällen von Bedeutung) nähert die Molekel von einem Atom her an und berechnet die durch Trennung der Kerne entstehende Störung. So sind H_2^+ -Terme (Morse und Stueckelberg) und einige höhere He_2 -Terme gerechnet (Fermi). Die dritte Methode benutzt das Ritzsche Variationsverfahren. So sind Terme von H_2^+ berechnet worden (Teller), der Grundterm von H_2 (Wang) und einige angeregte Terme von H_2 (Zener und Guillemin).

W. Weizel (Rostock), Rotationsstruktur leichter Moleküle.

Bei der Untersuchung eines Bandenspektrums ist die Rotationsstruktur der Schlüssel zur Elektronenkonfiguration. Daher kommt es, daß man bei den leichten Molekülen (H_2 , He_2 und einige andere) und bei den Hydriden, wo die Rotationsstruktur untersucht ist, über die Elektronenterme gut unterrichtet ist, während bei Molekülen wie CO oder N_2 , bei denen nur die Schwingungsstruktur vollständig, die Rotationsstruktur nur zum Teil bekannt ist, noch immer Unklarheiten über die Elektronenzustände bestehen. Ich will kurz andeuten, wie man aus der Rotationsstruktur Schlüsse auf die Elektronenkonfiguration ziehen kann. Der Kürze halber will ich mich dabei hauptsächlich auf die Bestimmung der Nebenquantenzahl l bei leichten Molekülen beschränken, weil dieses Verfahren noch wenig bekannt ist.

Die Rotationsquantenzahl J entspricht dem Gesamtdrehimpuls des Moleküls. J setzt sich vektoriell aus dem Rotationsdrehimpuls m , dem Spindrehimpuls S und den Elektronenbahndrehimpulsen l der einzelnen Elektronen zu-

sammen. Bei den leichten Molekülen hat nur ein Elektron, das Leuchtelektron, einen von Null verschiedenen l -Wert. Die übrigen Elektronen, die mit den Atomkernen zusammen den Molekülrumpf bilden, sind ohne Bahndrehimpuls.

Unter dem Einfluß elektrischer Kräfte (einer Art innerem Starkeffekt) sucht l um die Molekülachse zu präzessieren und eine gequantelte Komponente A nach dieser auszubilden. Zweitens sucht die Rotation eine Präzession von l um die zur Molekülachse senkrechte Rotationsachse hervorzubringen, was zu einer gequantelten Komponente $\mathfrak{L}$ von l nach der Rotation führen würde. Drittens wirken Spin und l bzw. dessen Zeitmittel A , so aufeinander, daß der Spin um die Achse mit gequantelter Komponente Σ zu

präzessieren sucht. Die Achse allein ist ohne Einfluß auf den Spin. Viertens endlich sucht die Rotation eine Präzession des Spins um die Rotationsachse mit gequantelter Komponente $\mathfrak{S}$ nach ihr hervorzurufen.

Bei leichten Molekülen ist die Wechselwirkung 3 (l und Spin) klein, dagegen wirkt die Rotation stark auf Spin und l (2 und 4). Der Spin stellt sich also stets zur Rotation mit gequantelter Komponente $\mathfrak{S}$ ein. l ist bei kleiner Rotation zur Achse orientiert (Komponente A , Hunds Fall b), stellt sich aber bei großer Rotation allmählich zu dieser (Komponente $\mathfrak{L}$, Hunds Fall d) ein.

Die Rotationsenergie, die man ja aus dem Spektrum entnehmen kann, ist:

$$E_{\text{rot}} = Bm^2 = \begin{cases} -B(J + \frac{1}{2} - \mathfrak{S})^2 - B A^2 & \text{Fall b} \\ -B(J + \frac{1}{2} - \mathfrak{S} - \mathfrak{L})^2 & \text{Fall d.} \end{cases}$$

* Das Auftreten von $\frac{1}{2}$ ergibt sich bei wellenmechanischer Rechnung.

Da der Spin mit den übrigen Bewegungen im Molekül kaum gekoppelt ist, sind gleichzeitige (zufällige) Änderungen von $\mathfrak{S}$ und anderen Quantenzahlen unwahrscheinlich. $A \mathfrak{S} = 0$, J und $\mathfrak{S}$ treten nur in der Verbindung $J - \mathfrak{S}$ auf, wofür man eine neue Quantenzahl K einführen kann. Dies zeigt, daß der Spin bei leichten Molekülen gar nicht zur Auswirkung kommt, alle Terme verhalten sich wie Singuletterme.

$$E_{\text{rot}} = \begin{cases} -B(K + \frac{1}{2})^2 - B A^2 & \text{Fall b} \\ -B(K + \frac{1}{2} - \mathfrak{L})^2 & \text{Fall d.} \end{cases}$$

Den Übergang von Fall b nach Fall d nennt man die l -Entkopplung und zwar wollen wir ihn die „selbständige l -Entkopplung“ nennen. Bei einer Folge von Rotationstermen erkennt man den Wert, dem $\mathfrak{L}$ bei völliger Entkopplung zustrebt, wenn man:

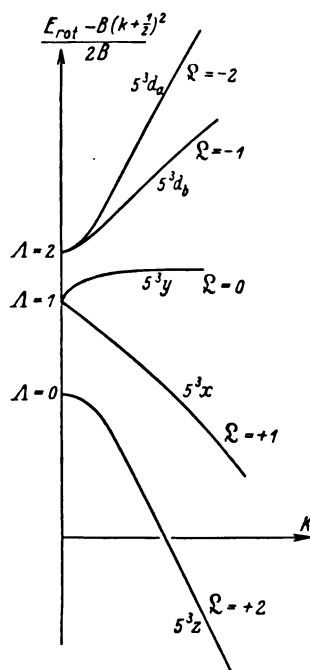
$$\frac{E_{\text{rot}} - B(K + \frac{1}{2})^2}{2B} = -\mathfrak{L}(K + \frac{1}{2}) + \frac{\mathfrak{L}^2}{2}$$

gegen K aufträgt. Der Tangens des Neigungswinkels der Kurven ist der negative Wert von $\mathfrak{L}$. In der Figur sind fünf Rotationsfolgen des He_2 -Moleküls, nämlich 5^3d_a , 5^3d_b , 5^3y , 5^3x und 5^3z in dieser Weise aufgetragen. Man sieht sofort, daß zu diesen Folgen die $\mathfrak{L}$ -Werte -2 , -1 , 0 , $+1$, $+2$ gehören. Wir werden daraus schließen, daß diese 5 Termfolgen zu einem d -Elektron ($l = 2$) gehören. Wenn dies richtig ist, müssen bei kleiner Rotation, wo sich l zur Achse einstellt, die A -Werte ± 2 , ± 1 und 0 vorhanden sein. Hier fallen Terme, die sich nur durch das Vorzeichen von A unterscheiden, zusammen. Die A -Werte lassen sich bekanntlich ebenfalls aus der Rotationsstruktur entnehmen. Da m^2

positiv sein muß, muß

$$(K + \frac{1}{2})^2 > A^2$$

sein, d. h. die Folge der K -Werte beginnt nicht mit Null, sondern mit A . Wendet man dies auf die 5 Terme der Figur an, so findet man, daß $\mathfrak{L} = -2$ und $\mathfrak{L} = -1$ zu $|A| = 2$, $\mathfrak{L} = 0$ und $\mathfrak{L} = 1$ zu $A = 1$ und $\mathfrak{L} = 2$ zu $A = 0$ gehören. Wir



können also wirklich die d_a , d_b , y , x und z -Terme des Heliums einem d -Elektron mit $l = 2$ zuordnen. Berücksichtigt man die A -Werte mit, so kann

man

$$\begin{array}{lll} z & \text{als} & d\sigma\Sigma \\ x \text{ und } y & \text{als} & d\pi\Pi \\ d_a \text{ und } d_b & \text{als} & d\delta\Delta \end{array}$$

Terme deuten.

In ähnlicher Weise konnten bei allen He_2 -Termen und vielen Wasserstofftermen mit Hilfe der I -Entkopplung die Quantenzahlen des Leuchtelektrons bestimmt und so die Terme gedeutet werden. Auch bei einigen anderen Molekülen wie LiH , BeH und MgH ist selbständige I -Entkopplung vorhanden und kann zur Deutung der Terme mit benutzt werden.

Die selbständige I -Entkopplung ist der schon länger bekannten Erscheinung der „ σ -Type doublings“, die ich hier die „unselbständige I -Entkopplung“ nennen möchte, verwandt, aber nicht mit ihr identisch. Die unselbständige I -Entkopplung kommt dadurch zustande, daß der sich zunächst auf die Rotation einstellende Spin, vermöge der bei schwereren Molekülen größeren Wechselwirkung zwischen Spin und I , letzteres nach sich zieht, obwohl I direkt von der Rotation kaum beeinflußt wird. Versuche, auch die unselbständige I -Entkopplung zur Bestimmung der Elektronenquantenzahlen auszunutzen, sind im Gang.

Hans Bauer (Wien), Ein rotierendes Lichtquantenmodell.

Vor etwa Jahresfrist hat R. Fürth auf dem fünften Deutschen Physikertag in Prag und in einigen kurz vorausgegangenen Veröffentlichungen¹⁾ aus der Hypothese der elementaren Unschärfe der Quantenmechanik einen Schluß auf den Aufbau eines Elementarteilchens (Lichtquantums) gezogen und ein solches als Vereinigung von einem Proton mit einem Elektron zu einem sog. Neutron folgendermaßen beschrieben.

1. Der „Radius“ eines solchen Teilchens ist von der Größe der zugehörigen de Broglie- bzw. Lichtwellenlänge λ und es besteht demgemäß für die Radien r_P und r_E von Proton und Elektron, die sich unmittelbar berühren, die Beziehung:

$$r_P + r_E = \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (I)$$

(c = Vakuumlichtgeschwindigkeit, ν = Frequenz.)

2. Die Radien r_P und r_E berechnen sich aus der jedem Bestandteile zukommenden Elementarladung e und den zugehörigen Massen m_P

¹⁾ R. Fürth, Physik. Zeitschr. 30, 895, 1929; Naturwiss. 17, 688f. u. 728f., 1929; ferner Zeitschr. f. Physik. 57, 429–446, 1929.

und m_E nach den Formeln:

$$r_P = \frac{e^2}{k m_P c^2}, \quad r_E = \frac{e^2}{k m_E c^2}, \quad (II)$$

wobei die Konstante k von der Art der Ladungsverteilung abhängt:

$$\left. \begin{array}{l} k = \frac{5}{3} \text{ bei homogener Volumladung,} \\ k = 2 \text{ „ Oberflächenladung,} \\ k = \frac{32}{15} \text{ für eine Schrödingersche} \\ \text{Ladungswolke} \end{array} \right\} \quad (III)$$

mit einer einem Exponentialgesetze folgenden Ladungsdichte.

3. Die Gesamtenergie des Teilchens wird als Plancksches Energiequantum aufgefaßt und dementsprechend

$$m_P c^2 + m_E c^2 = h\nu \quad (IV)$$

gesetzt, wobei die verhältnismäßig sehr kleine¹⁾ potentielle Energie der elektrostatischen Kräfte vernachlässigt erscheint.

Aus den Gleichungen (I) bis (IV) berechnet Fürth das Massenverhältnis $\mu = \frac{m_P}{m_E}$ und findet hiefür mit Einführung der Größe

$$z = \frac{hc}{e^2} = 862 \cdot 64 \pm 0,68 \quad (V)$$

den Wert

$$\mu = \frac{m_P}{m_E} = kz - 2 \quad (VI)$$

bzw. den Kehrwert hievon, wobei es nach der Natur der Rechnung ausgeschlossen erscheint zu entscheiden, welchem der beiden Bestandteile die größere Masse zukommt. Insbesondere wird für die verschiedenen Ladungsverteilungen (III)

$$\mu \sim \begin{array}{c|c|c} \frac{5}{3} & 2 & \frac{32}{15} \\ \hline 1438 & 1723 & 1838 \end{array} \quad (VII)$$

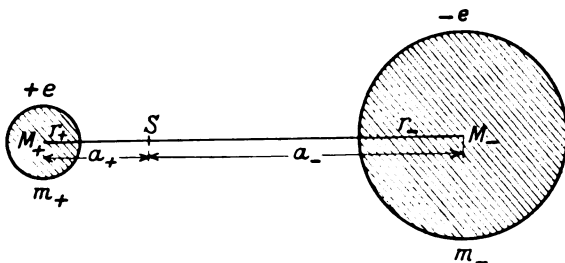
Es ergibt sich somit für die einem Exponentialgesetze folgende Schrödingersche Ladungsverteilung ein Wert, der dem tatsächlichen, aus Ablenkungsversuchen ermittelten Größenverhältnis 1846 der Massen von Proton und Elektron in auffälliger Weise nahekommt. Legt man der Berechnung von μ die auf spektroskopischen Messungen beruhenden Werte von R. T. Birge zugrunde, so erhält man nach R. Fürth sogar vollkommene Übereinstimmung (1838).

Eine nähere Betrachtung der Fürthschen Darstellung läßt die Tatsache erkennen, daß in die Lösung (VI) für μ die Frequenz ν des Teilchens nicht eingeht, d. h. aber, daß für alle

¹⁾ Siehe die nachfolgenden Gleichungen (3) und (4) für $a = 1$ im Vereine mit (V).

Lichtquanten, nicht nur für jene besonderen Quanten der Höhenstrahlung, deren Bestandteile gerade die Dimensionen von Proton und Elektron haben, das Massenverhältnis μ unverändert den Wert (VI) hat. Dieser Gedanke soll im folgenden Verwendung finden.

Die eben kurz zusammengefaßte Fürthsche Rechnung legt den Gedanken nahe, einen dynamischen Ausbau seines Modells zu versuchen in der Absicht, die Struktur eines beliebigen Lichtquants der des Bohrschen Wasserstoffatoms nachzubilden. In diesem Sinne soll ein Lichtquantum (Photon) gleich dem Fürthschen Neutron aus zwei Bestandteilen



Lichtquantenmodell: Die beiden elektrischen Bestandteile, die von entgegengesetzt gleichen Ladungen im Betrage je eines Elementarquantums e gebildet werden, jedoch verschiedene Massen m_+ und m_- sowie verschiedene Radien r_+ und r_- besitzen, drehen sich gleichförmig um ihren gemeinsamen Schwerpunkt S .

mit entgegengesetzt gleichen elektrischen Ladungen im Betrage je eines Elementarquantums $e = 4.77 \cdot 10^{-10}$ elst. E., aber mit verschiedenen Massen m_+ und m_- bestehen, die sich in den Abständen a_+ bzw. a_- um ihren gemeinsamen Schwerpunkt S mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω drehen. (Figur.)

Die Ausdehnung des ganzen Gebildes sei gemäß (I) von der Größenordnung der entsprechenden Lichtwellenlänge λ :

$$a_+ + a_- = a\lambda = a \frac{c}{\nu}, \quad (1)$$

wo a eine später noch näher zu bestimmende Konstante bedeuten soll¹⁾.

Den früheren Ansatz (II) übernehmen wir unverändert in der Form:

$$r_+ = \frac{e^2}{k m_+ c^2}, \quad r_- = \frac{e^2}{k m_- c^2} \quad (2)$$

mit der gleichen Bedeutung der Konstanten k wie unter (III).

Der Energiesatz (IV) erhält mit Berücksichtigung der potentiellen Energie

$$W_{\text{pot.}} = - \frac{e^2}{a_+ + a_-} = - \frac{e^2 \nu}{a c} \quad (3)$$

1) Es ist natürlich auch denkbar, daß a von der Frequenz ν abhängt.

die Fassung:

$$(m_+ + m_-) c^2 + W_{\text{pot.}} = h\nu$$

oder im Hinblick auf (1)

$$(m_+ + m_-) c^2 = h\nu \left(1 + \frac{e^2}{a h c} \right). \quad (4)$$

Aus den dynamischen Verhältnissen des Modells folgt ferner die Gleichgewichtsbedingung:

$$m_+ a_+ \omega^2 = m_- a_- \omega^2 = \frac{e^2}{(a_+ + a_-)^2} = \frac{e^2 \nu^2}{a^2 c^2} \quad (5)$$

bei Beachtung von (1).

Diesen Beziehungen wollen wir nun noch die Forderung hinzufügen, daß das Massenverhältnis $\frac{m_+}{m_-}$ einen vorgegebenen Wert μ haben soll:

$$\frac{m_+}{m_-} = \mu \gg 1. \quad (6)$$

Aus (4) erhalten wir dann sofort:

$$m_+ = \frac{\mu h \nu}{(\mu + 1) c^2} \left(1 + \frac{e^2}{a h c} \right), \quad (7_1)$$

$$m_- = \frac{h \nu}{(\mu + 1) c^2} \left(1 + \frac{e^2}{a h c} \right). \quad (7_2)$$

Bei der Berechnung der Abstände a_+ und a_- beachten wir, daß sich zunächst aus dem ersten Teile von (5) im Vereine mit (6)

$$\frac{a_-}{a_+} = \frac{m_+}{m_-} = \mu \quad (8)$$

ergibt. Im Hinblick auf (1) folgt daraus weiter:

$$a_+ = \frac{a\lambda}{\mu + 1} = \frac{a c}{(\mu + 1) \nu}, \quad (9_1)$$

$$a_- = \frac{\mu a\lambda}{\mu + 1} = \frac{\mu a c}{(\mu + 1) \nu}. \quad (9_2)$$

Wir bestimmen ferner die Winkelgeschwindigkeit ω der beiden Bestandteile des Lichtquants mit Hilfe des zweiten Teiles von (5) und mit Rücksicht auf (7₁) und (9₁):

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{e^2 \nu^2}{a^2 c^2 m_+ a_+} = \frac{(\mu + 1)^2 e^2 \nu^2}{a^3 h c \mu \left(1 + \frac{e^2}{a h c} \right)} \\ &= \frac{(\mu + 1)^2 \nu^2}{a^2 \mu \left(1 + \frac{e^2}{a h c} \right)} \end{aligned}$$

oder

$$\omega = \frac{(\mu + 1) \nu}{a \sqrt{\mu \left(1 + \frac{e^2}{a h c} \right)}}. \quad (10)$$

Für die Geschwindigkeiten v_+ und v_- der beiden Komponenten ergeben sich daraus die

Formeln:

$$v_+ = a_+ \omega = \frac{c}{\sqrt{\mu \left(1 + \frac{a_+ h c}{e^2}\right)}}, \quad (11_1)$$

$$v_- = a_- \omega = c \sqrt{\frac{\mu}{1 + \frac{a_- h c}{e^2}}}. \quad (11_2)$$

Es ist ohne weiteres zu erkennen, daß wegen $\mu > 1$ stets $v_+ < c$ sein muß. Soll auch

$$v_- \leq c \quad (12)$$

sein, wie es die spezielle Relativitätstheorie verlangt, so muß

$$1 + \frac{a_- h c}{e^2} \geq \mu$$

oder

$$a_- \geq \frac{e^2}{h c} (\mu - 1) = 1,16 \cdot 10^{-3} (\mu - 1) \quad (13)$$

sein, indem wir beachten, daß $\frac{e^2}{h c}$ der Kehrwert von (V) ist.

Legen wir für μ das Massenverhältnis von Proton und Elektron zugrunde und setzen demgemäß

$$\mu = 1846, \quad (14)$$

so folgt aus (13)

$$a_- \geq 1,16 \cdot 1,845 = 2,14 \quad (13')$$

und aus (1)

$$a_+ + a_- \geq 2,14 \lambda = 2,14 \frac{c}{\nu}. \quad (15)$$

Schreiben wir den beiden Komponenten des Lichtquants eine bestimmte Ladungsverteilung zu, so treten die Gleichungen (2) in Kraft, die uns die Berechnung ihrer Radien r_+ und r_- ermöglichen. Mit Rücksicht auf (7_{1, 2}) und (9_{1, 2}) finden wir durch einfache Umformung:

$$r_+ = \frac{(\mu + 1) a_+}{k \mu \nu \left(1 + \frac{a_+ h c}{e^2}\right)} = \frac{(\mu + 1)^2}{k \mu \left(1 + \frac{a_+ h c}{e^2}\right)} a_+, \quad (16_1)$$

$$r_- = \frac{(\mu + 1) a_-}{k \nu \left(1 + \frac{a_- h c}{e^2}\right)} = \frac{(\mu + 1)^2}{k \mu \left(1 + \frac{a_- h c}{e^2}\right)} a_-. \quad (16_2)$$

Damit ist es nun auch möglich, unter Beachtung der Drehbewegung unseres Modells den Radius R des Lichtquants selbst zu bestimmen. Mit Hilfe von (1) und (16₂) erhalten wir:

$$R = a_- + r_- = \frac{\mu a_-}{(\mu + 1) \nu} \left[1 + \frac{(\mu + 1)^2}{k \mu \left(1 + \frac{a_- h c}{e^2}\right)} \right]. \quad (17)$$

Verlangen wir insbesondere, daß etwa

$$R = 4 \frac{c}{\nu} = 4 \lambda \quad (18)$$

sein solle [die Forderung: $R \leq 3 \lambda$ ist, wie aus (13) durch Näherung für große μ leicht zu errechnen,

nur für $\mu \leq \frac{2588}{1 + \frac{1}{k}}$ erfüllbar, kommt also im

Hinblick auf (14) und (III) nicht in Betracht!], so folgt aus (17) zur Bestimmung von a die Gleichung:

$$1 + \frac{(\mu + 1)^2}{k \mu \left(1 + \frac{a h c}{e^2}\right)} = \frac{4(\mu + 1)}{\mu a}, \quad (19)$$

die wir näherungsweise für große Werte von μ lösen wollen. Indem wir beachten, daß

zufolge (13) mit μ auch $\frac{a h c}{e^2} \gg 1$ wird, gewinnen wir aus (19) die Näherungsgleichung:

$$1 + \frac{\mu e^2}{k a h c} \sim \frac{4}{a}$$

oder

$$a \sim 4 - \frac{\mu e^2}{k h c} = 4 - 1,16 \cdot 10^{-3} \frac{\mu}{k}. \quad (19')$$

Setzen wir hierin $\mu = 1846$ und für k die Werte (III), so ergibt sich die folgende Zuordnung:

$$k = \frac{5}{3} \quad \left| \quad 2 \quad \right| \quad \frac{32}{15} \\ a \sim 2,72 \quad \left| \quad 2,93 \quad \right| \quad 2,99 \sim 3. \quad (20)$$

Da die beiden rotierenden Bestandteile des Lichtquants einander höchstens berühren, jedoch nicht übereinandergreifen sollen, so muß jedenfalls

$$r_+ \leq a_+, \quad r_- \leq a_- \quad (21)$$

sein, was im Hinblick auf (16_{1, 2}) mit der Ungleichung

$$k \mu \left(1 + \frac{a h c}{e^2}\right) \geq (\mu + 1)^2$$

oder

$$a \geq \frac{e^2}{h c} \left[\frac{(\mu + 1)^2}{k \mu} - 1 \right] \quad (22)$$

gleichbedeutend ist. Soll auch noch im Grenzfalle der gegenseitigen Berührung beider Komponenten die Bedingung (12) und in deren Folge (13) erfüllt sein, so muß insbesondere

$$\frac{(\mu + 1)^2}{k \mu} \geq \mu$$

oder

$$k \geq \left(\frac{\mu + 1}{\mu} \right)^2 = 1 + \frac{2}{\mu} + \frac{1}{\mu^2} \quad (23)$$

sein, d. h. für große Werte von μ darf k nur

sehr wenig größer als 1 sein. Das ergäbe für $\mu = 1846$

$$k \approx 1,0011. \quad (23')$$

Dieser Wert weicht jedoch stark von den unter (III) angeführten Ladungsverteilungen ab. Für diese, deren k -Werte sämtlich größer sind, ist mit (13) ohne weiteres auch schon Ungleichung (19) erfüllt und somit

$$r_{\pm} < a_{\pm},$$

d. h. die beiden Komponenten halten voneinander einen gewissen Abstand.

Es mag noch von besonderem Interesse sein, jenem Grenzfalle¹⁾ von (12) ein Augenmerk zuzuwenden, in dem die negative Komponente mit Lichtgeschwindigkeit rotiert:

$$v_{-} = c. \quad (12')$$

Es muß dann zufolge (13)

$$\alpha^{*} = \frac{e^2}{hc}(\mu - 1) \text{ oder } 1 + \frac{\alpha^{*}hc}{e^2} = \mu \quad (13')$$

sein und wir erhalten die folgenden Sonderformeln:

$$m_{\pm}^{*} = \frac{\mu h v}{(\mu + 1) c^2} \left(1 + \frac{1}{\mu - 1} \right) = \frac{\mu^2 h v}{(\mu^2 - 1) c^2}, \quad (7')$$

$$m_{-}^{*} = \frac{m_{+}^{*}}{\mu} = \frac{\mu h v}{(\mu^2 - 1) c^2}; \quad (7'')$$

$$a_{+}^{*} = \frac{e^2(\mu - 1)}{(\mu + 1) h v} = \frac{(\mu - 1) e^2}{(\mu + 1) h c} \lambda, \quad (9')$$

$$a_{-}^{*} = \mu a_{+}^{*} = \frac{e^2 \mu (\mu - 1)}{(\mu + 1) h v} = \frac{\mu (\mu - 1) e^2}{(\mu + 1) h c} \lambda; \quad (9'')$$

$$\omega^{*} = \frac{(\mu + 1) h c v}{\mu (\mu - 1) e^2}; \quad (10')$$

$$v_{+}^{*} = \frac{c}{\mu}, \quad v_{-}^{*} = c; \quad (11', 2)$$

$$r_{+}^{*} = \frac{(\mu^2 - 1) e^2}{k \mu^2 h v} = \frac{(\mu + 1)^2}{k \mu^2} a_{+}^{*}, \quad (16')$$

$$r_{-}^{*} = \mu r_{+}^{*} = \frac{(\mu^2 - 1) e^2}{k \mu h v} = \frac{(\mu + 1)^2}{k \mu^2} a_{-}^{*}; \quad (16'')$$

$$R^{*} = \frac{\mu (\mu - 1) e^2}{(\mu + 1) h v} \left[1 + \frac{(\mu + 1)^2}{k \mu^2} \right] = \frac{\mu (\mu - 1) e^2}{(\mu + 1) h c} \left[1 + \frac{(\mu + 1)^2}{k \mu^2} \right] \lambda. \quad (17')$$

Aus (17') ergibt sich näherungsweise für große Werte von μ mit Beachtung von (V) bzw. (13):

$$R^{*} \sim \frac{\mu e^2}{hc} \left(1 + \frac{1}{k} \right) \lambda = 1,16 \cdot 10^{-3} \mu \left(1 + \frac{1}{k} \right) \lambda. \quad (17'')$$

1) Wir kennzeichnen diesen im folgenden durch ein den darauf bezüglichen Größen beigesetztes Sternchen.

Setzen wir insbesondere $\mu = 1846$ und wählen wir für k die Werte (III), so folgt aus (17''):

$$R^{*} \sim 2,14 \left(1 + \frac{1}{k} \right) \lambda \quad (17''')$$

und zwar für

$$\frac{k}{\lambda} \sim 3,42 \quad \left| \begin{array}{c} 2 \\ 3,20 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} 32 \\ 15 \end{array} \right| \quad (17''')$$

Fragen wir ferner nach jenem Werte von k , für den

$$R^{*} = 4\lambda \quad (18)$$

wird, so liefert uns (17'') hierfür die Bestimmungsungleichung:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{k} \sim \frac{4hc}{\mu e^2} - 1 = \frac{3451}{\mu} - 1, \\ k \sim \frac{\mu}{3451 - \mu}, \end{array} \right\} \quad (24)$$

woraus für $\mu = 1846$

$$k \sim 1,15 \quad (24')$$

folgt.

Es liegt schließlich nahe, auch noch den Drehimpuls p unseres Lichtquantenmodells zu berechnen und ihn mit dem des Bohrschen Wasserstoffatoms zu vergleichen. Wir finden zunächst

$$p = m_{+} a_{+} v_{+} + m_{-} a_{-} v_{-} = m_{+} v_{+} (a_{+} + a_{-}), \quad (25)$$

woraus im Hinblick auf (71), (111) und (1)

$$p = \frac{h}{\mu + 1} \cdot \frac{e^2}{hc} \left[\mu \left(1 + \frac{a_{-} hc}{e^2} \right) \right] \quad (26)$$

folgt. Im Grenzfalle $v_{-}^{*} = c$ wird zufolge (13') insbesondere

$$p^{*} = \frac{h \mu}{\mu + 1} \cdot \frac{e^2}{hc} \sim \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{2\pi e^2}{hc}, \quad (26')$$

wenn $\mu \gg 1$; d. h. für große Werte von μ wird p^{*} praktisch von μ unabhängig.

Stellen wir diesem Werte p^{*} den Drehimpuls p_H des Bohrschen Wasserstoffatoms im Grundzustande

$$p_H = \frac{h}{2\pi} \quad (27)$$

gegenüber, so ist offenbar

$$p^{*} = p_H \cdot \frac{\mu}{\mu + 1} \cdot \frac{2\pi e^2}{hc} \sim p_H \cdot c_1, \quad (28)$$

wobei

$$c_1 = \frac{2\pi e^2}{hc} = 7,30 \cdot 10^{-3} \quad (29)$$

die bekannte Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante darstellt. Für große μ bedeutet diese somit näherungsweise das Verhältnis des

Drehimpuls p^* des Lichtquants zu dem des Wasserstoffelektrons im Grundzustande.

Aus dem eben Gesagten folgt einerseits mit Rücksicht auf die Ungleichung (13), daß p^* den kleinstmöglichen Wert von p angibt, andererseits leuchtet es ein, daß unser Modell den Wert p_H des Wasserstoffatoms nicht erreichen kann, ohne seine Lichtquantennatur einzubüßen:

$$p^* \leq p < p_H. \quad (30)$$

Es ist ferner besonders zu beachten, daß p gemäß (26) unabhängig von der Frequenz ν erscheint, d. h. daß der Drehimpuls aller Lichtquanten derselbe ist, sofern wir nicht die Möglichkeit zulassen, daß a selbst eine Funktion von ν ist. Für a ergeben sich aus (30) im Vereine mit (26), (26') und (27) die Grenzen:

$$\frac{e^2}{hc}(\mu - 1) \leq a < \frac{e^2}{hc} \left[\frac{(\mu + 1)^2}{\mu} \cdot \left(\frac{hc}{2\pi e^2} \right)^2 - 1 \right] \quad (31)$$

und näherungsweise für große μ mit Benützung von (29)

$$\frac{\mu a_1}{2\pi} \leq a < \frac{\mu}{2\pi a_1}, \quad (31')$$

woraus insbesondere für $\mu = 1846$ und $a_1 = 7,3 \cdot 10^{-3}$

$$2,14 \leq a < 4,10^4 \quad (31'')$$

folgt.

Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, die Gesetze der relativistischen Mechanik auf die Lichtquanten anzuwenden und dabei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, die sich aus einer sinngemäßen Nachbildung des Bohrschen Wasserstoffatoms ergeben. Es wäre von besonderem Interesse festzustellen, ob vielleicht gerade dem Grenzfalle $v_-^* = c$ physikalische Bedeutung zukommt.

Zusammenfassung.

Im Anschlusse an ein von R. Fürth vorgeschlagenes Modell eines Elementarteilchens (Neutron) wird ein rotierendes Lichtquantenmodell (siehe Fig.) beschrieben, das dem Bohrschen Wasserstoffatom nachgebildet ist. Es setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen die entgegengesetzte elektrische Ladung im Betrage je eines Elementarquantums e tragen, jedoch verschiedene Massen m_+ und m_- von vorgegebenem Größenverhältnisse μ [Gl. (6), im besonderen gleich 1846, dem Massenverhältnis von Proton und Elektron] besitzen und sich um ihren gemeinsamen Schwerpunkt mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω drehen. Die Ausdehnung des Modells wird von der Größenordnung der entsprechenden Lichtwellenlänge λ ange-

nommen und durch eine Konstante a [Gl. (1)] näher bestimmt, deren Größe später durch die Ungleichung (13) eingeschränkt wird, die aus der Forderung hervorgeht, daß die Drehgeschwindigkeit v_- des negativen Bestandteils den Betrag der Vakuumlichtgeschwindigkeit c nicht überschreiten soll. Mit Hilfe der Schwerpunktsabstände a_+ und a_- [Gl. (9₁, 2)] und der Radien r_+ und r_- [Gl. (16₁, 2)] der beiden Komponenten wird der Radius R [Gl. (17)] des Lichtquantums selbst berechnet und für den Fall $R = 4\lambda$ [Gl. (18)] die Abhängigkeit der Konstanten a von der Ladungsverteilung in den beiden Bestandteilen [beschrieben durch die Konstante k gemäß (III)] untersucht [Gl. (19') und Tabelle (20) für $\mu = 1846$]. Es wird ferner der Umstand, daß $r_+ \leq a_+$ sein soll, erörtert und der Grenzfalle $v_-^* = c$ einer besonderen Betrachtung unterzogen.

Zum Schlusse wird der Drehimpuls p des Lichtquantenmodells berechnet [Gl. (26)] und mit dem des Bohrschen Wasserstoffatoms im Grundzustande verglichen.

Ernst Reichenbächer (Königsberg), Die Diracsche Wellengleichung I. Ordnung mit zwei Komponenten.

Die Diracsche Erklärung der früher auf das rotierende Elektron zurückgeführten Erscheinungen durch Ersetzung der Schrödingerschen Wellengleichung II. Ordnung durch mehrere von der I. Ordnung führt zwar in ihren praktischen Anwendungen zu hervorragenden Erfolgen, leidet aber theoretisch an zwei grundsätzlichen Mängeln, die z. T. von Dirac selbst als solche erkannt und betont worden sind. Erstens lassen seine Gleichungen Übergangsmöglichkeiten zwischen Zuständen positiver und negativer Energie zu, die als Umladungen der Elementarteilchen gedeutet werden müssen, die doch nicht beobachtet sind und auch grundsätzlich als unwahrscheinlich gelten müssen. Zweitens aber ist er gezwungen, als Ersatz der einen Differentialgleichung II. Ordnung vier Gleichungen von der I. Ordnung — und damit auch vier Wellenfunktionen — anzunehmen, während man doch glauben sollte, mit zwei auszukommen. Die Deutung dieser Vierzahl von Wellenfunktionen ist schwierig, und es erscheint wohl als der beste Ausweg, zwei von ihnen dem negativen Elektron, zwei dem positiven Proton zuzuschreiben. Dem steht aber im Wege, daß die durchgerechneten Beispiele nachträglich die Zahl der Wellenfunktionen wieder auf zwei herabsetzen, indem sich zwei Paare von völlig gleichlautenden

Gleichungen ergeben. Das scheint allgemein gültig zu sein, da v. Neumann¹⁾ gezeigt hat, daß die Zahl der linear unabhängigen Gleichungen in der Diracschen Theorie nur zwei beträgt. Danach würde ein 50proz. Leerlauf bestehen, dessen Vermeidung wünschenswert erscheint.

Daher hatte ich es mir zum Ziel gesetzt, den Ersatz der Schrödingerschen Gleichung durch nur zwei Differentialgleichungen I. Ordnung zu versuchen, und es ist mir in mehreren in der Zeitschr. f. Phys. erschienenen Arbeiten²⁾ gelungen, dieses Ziel zu erreichen. Wie nicht anders zu erwarten war, ist der Ersatz der Gleichung II. Ordnung nicht ohne kleine Abänderungen oder Zusatzglieder möglich, wie das ja auch bei Dirac der Fall ist, wo gerade das Auftreten dieser Zusatzglieder zu einer ungezwungenen Erklärung des Elektronendralls geführt hat. Die Auflösung der Gleichung II. Ordnung in solche der I. Ordnung hat also bei Dirac mit voller mathematischer Notwendigkeit zu den Spingliedern geführt. Nun zeigt sich aber bei meiner Durchrechnung³⁾ der zweikomponentigen Gleichungen I. Ordnung, daß es mit dem Auftreten dieser Spinglieder, die natürlich in derselben Weise vorkommen, nicht sein Bewenden hat.

1) J. v. Neumann, Einige Bemerkungen usw. Zeitschr. f. Phys. **48**, 868, 1928.

2) E. Reichenbächer, Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie I und II. Zeitschr. f. Phys. **58**, 402, 1929 und **61**, 490, 1930, und Die Eichinvarianz in der Wellengleichung. Zeitschr. f. Phys. **62**, 412, 1930.

3) Die Wellengleichung II. Ordnung lautet bei mir in allgemein kovarianter Gestalt, wenn man von einem Teigliede mit etwas komplizierterem Bau absieht, das durch einen passenden Ansatz für das Gravitationsfeld zum Verschwinden gebracht werden kann:

$$\left[\text{Div Grad} + \frac{1}{2} (f^{\kappa} \pm g^{\kappa}) \frac{\partial}{\partial x^{\kappa}} + \frac{1}{4} \text{Div} (f \pm g) + \frac{1}{16} (f \pm g)^2 - \frac{1}{6} R + \left[-\frac{1}{32} (f^2 + ff^*) \right] \right] \psi_{\pm} = 0;$$

sie ergibt sich durch Elimination aus den zwei Gleichungen I. Ordnung:

$$\begin{aligned} & (h_1^{\kappa} + i h_4^{\kappa}) \left[\frac{\partial}{\partial x^{\kappa}} + \frac{1}{4} (f_{\kappa} + g_{\kappa} + 2 i e_{\kappa}) \right] \psi_{+} \\ & + (i h_2^{\kappa} + h_3^{\kappa}) \left[\frac{\partial}{\partial x^{\kappa}} + \frac{1}{4} (f_{\kappa} - g_{\kappa} - 2 i e_{\kappa}) \right] \psi_{-} = 0 \\ \text{und} \\ & (i h_2^{\kappa} - h_3^{\kappa}) \left[\frac{\partial}{\partial x^{\kappa}} + \frac{1}{4} (f_{\kappa} + g_{\kappa} + 2 i e_{\kappa}) \right] \psi_{+} \\ & + (h_1^{\kappa} - i h_4^{\kappa}) \left[\frac{\partial}{\partial x^{\kappa}} + \frac{1}{4} (f_{\kappa} - g_{\kappa} - 2 i e_{\kappa}) \right] \psi_{-} = 0 \end{aligned}$$

mit
$$e^{\kappa} = \left[\begin{array}{c} \frac{f^{\kappa\lambda} + f^{\kappa\lambda*}}{2} \\ \frac{1}{2} (f^2 + ff^*) \end{array} \right]_i.$$

Neben diesen Gliedern, die als Faktoren der Wellenfunktion selbst erscheinen und daher als von der nullten Ordnung bezeichnet werden können, treten schon in den Gliedern I. Ordnung, also in den Faktoren der ersten Differentialquotienten, Zusatzterme auf, deren Vorzeichen wechselt, wenn man die zu eliminierende Funktion wechselt. Gleichzeitig damit wechselt auch das Vorzeichen gewisser Teile im Gliede nullter Ordnung, die neben dem Spinglied auftreten, dessen Vorzeichenwechsel sich davon unabhängig zeigt; denn er ist in dem Auftreten einer Quadratwurzel in der allgemein kovarianten Fassung der Gleichung II. Ordnung begründet, deren Vorzeichenwahl von dem Zusatzgliede I. Ordnung, das von mir mit q bezeichnet ist, nicht beeinflusst wird, da ja unter der Quadratwurzel die q -Größen gar nicht vorkommen.

Neben diesen Gliedern doppelter Art mit wechselndem Vorzeichen treten auch noch solche mit unveränderlichem Vorzeichen auf, die, soweit sie von der nullten Ordnung sind, das Massenglied der Schrödingerschen Gleichung ersetzen. Da die Gleichungen allgemein kovariant sind, müssen diese Glieder Skalare des elektromagnetischen und des Gravitationsfeldes sein; sie verschwinden daher mit diesen Feldern, und dies Nullwerden des Massengliedes im Fall der Abwesenheit von Feldern, also der speziellen Relativität, hat Dirac zu seiner Vierkomponententheorie geführt.

Mathematisch zeigt sich also die Möglichkeit der Auflösung einer Differentialgleichung II. Ordnung, die wie die Schrödingersche Wellengleichung in einem allgemeinen elektromagnetischen und Gravitationsfelde gebaut ist, in zwei Differentialgleichungen I. Ordnung mit zwei unabhängigen Funktionen, wenn man die Ergänzung der Schrödingergleichung durch die Zusatzglieder doppelter Art mit wechselndem Vorzeichen und das Verschwinden des Massengliedes bei Abwesenheit des Feldes zuläßt.

Es fragt sich nun, was diese mathematische Möglichkeit für eine physikalische Bedeutung haben kann. In dieser Hinsicht muß zunächst dem Einwand Rechnung getragen werden, daß bei Abwesenheit des Feldes, insbesondere des Gravitationsfeldes, das Massenglied verschwindet, was der Erfahrung widerspräche und durch die Erfolge Diracs widerlegt würde, der in seiner speziell-relativistisch gefaßten Gleichung ein Massenglied benutzt, das nach der Zweikomponententheorie unmöglich wäre. Dem ist entgegenzuhalten, daß die Diracsche Theorie trotz ihrer unleugbar ganz erheblichen praktischen Erfolge theoretisch auf keinen Fall als das letzte Wort angesehen werden kann, das in dieser Sache gesprochen werden kann; zu den oben schon be-

sprochenen theoretischen Mängeln dieser Theorie kommt noch die Einführung des Massengliedes in die Differentialgleichung ohne weitere Begründung. Die Überlegungen der allgemeinen Relativitätstheorie haben die innige Verbundenheit der Masse mit dem Gravitationsfelde gezeigt, ohne das sie einfach nicht denkbar ist. Insofern befriedigt die Zweikomponententheorie mehr als die vierkomponentige Diracs, der die Masse auch ohne Feld benutzt, da sie in der neuen Theorie als Erzeugnis des Feldes auftritt. Die Massenverschiedenheit der Elektronen und Protonen wird sich auf Grund der Diracschen Fassung der Theorie trotz seiner neueren Versuche wohl kaum aufklären lassen; dagegen liegt in der zweikomponentigen Fassung wegen ihrer allgemein kovarianten Gestalt hierzu wohl die Möglichkeit vor. Am einfachsten wäre die Deutung der Massenverschiedenheit auf Grund der von q abhängigen Glieder $\frac{1}{4} \text{Div. } q$ oder $\frac{1}{8} f \cdot q$, die ihr Vorzeichen wechseln, und zwar unabhängig von der Quadratwurzel, die das Spinglied enthält.

Abgesehen hiervon fragt es sich weiter, was es mit den q -Gliedern physikalisch wohl auf sich haben mag. Sie treten mit $+$ oder $-$ zu dem elektromagnetischen Feldpotential hinzu, das demnach für die beiden Teilchen, auf die sich die beiden Komponenten der Wellenfunktion beziehen, dadurch in entgegengesetzter Weise abgeändert wird. Das legt die Vermutung nahe, daß es sich eben um zwei verschiedene Teilchen handelt, die wegen des entgegengesetzten Vorzeichens des Zusatzgliedes q entgegengesetzt geladen sind. Es würde sich also die eine Wellenfunktion auf das Elektron, die andere auf das Proton beziehen. Beide besitzen den links oder rechts gerichteten Spin, weil in die Gleichung für jede der beiden Funktionen noch die Quadratwurzel $\sqrt{-\frac{1}{32}(f^2 + ff^*)}$ mit beliebigem Vorzeichen eingeht.

Wenn das Koordinatensystem orthogonal ist, ist eine Lösung der für q bestehenden Differentialgleichungen möglich; man kann also insbesondere den zentralsymmetrischen Fall durchrechnen. In diesem verschwinden nicht alle Komponenten von q , so daß Abweichungen gegen die übliche Theorie auftreten, wenn man die Feldpotentiale f in gewöhnlicher Weise ansetzt. Diese Abweichungen lassen sich vermeiden, wenn man den üblichen Ansatz nicht für f , sondern für die Differenz $f - q$ macht; dann kommt wenigstens für das Elektron die richtige Schrödingersche Gleichung mit positivem oder negativem Spinglied heraus, dessen Abhängigkeit vom Radiusvektor sich auch ähnlich wie bei Pauli und Dirac ergibt. Für die zweite Wellenfunktion, in deren Gleichung das Viererpotential $f + q$ eingeht,

ergibt sich dagegen eine ganz andere Gesetzmäßigkeit. Dies Verhalten kann man so deuten, daß für das Elektron im Zentralfeld, wie es z. B. im Wasserstoffatom vorliegt, dies Zentralfeld wenigstens annähernd kugelsymmetrisch ist; man muß nur von der Mitbewegung des Kerns absehen, und dieser Vereinfachung wird wahrscheinlich durch den Einsatz von $f - q$ für f Rechnung getragen. Der Kern selbst aber, also das Proton, würde sich im Felde des Elektrons bewegen, und das kann nicht gleichzeitig auch als kugelsymmetrisch angesehen werden.

Daraus ist zu schließen, daß der kugelsymmetrische Ansatz selbst für den einfachen Fall des Zweikörperproblems nicht genügt, wenn man diesen in aller Genauigkeit behandeln will. Das ist aber schon seit langem aus der Relativitätstheorie bekannt; man muß sich eben mit Annäherungen behelfen. Die volle Erkenntnis kann erst dann kommen, wenn es gelingt, einen Ansatz für das kombinierte elektromagnetische und Gravitationsfeld zu machen, der für jeden Fall zutrifft. Dann steht auch zu hoffen, daß die Krümmungsgrößen, die in die allgemein kovariante Schrödingergleichung an Stelle des Massengliedes eingehen, so bestimmt werden, daß sich die beiden verschiedenen Werte für das Elektron und das Proton ergeben.

R. Conrad, Über das Auftreten von doppelt positiv geladenen Molekülen im Kanalstrahl. (Mit Tafel XXVII und XXVIII.)

Bei der elektro-magnetischen Analyse der im Kanalstrahl vorhandenen Ionenarten nach der einfachen Parabelmethode oder mit dem Astonischen Massenspektrographen galt bisher die empirisch gefundene Regel, daß zwar Atome leicht mit doppelter und in einigen Fällen mehrfacher Ladung auftreten können, daß jedoch Moleküle nur einfach geladen vorkommen¹⁾. Als einzige Ausnahme von dieser Regel veröffentlichte Aston²⁾ 1920 die Beobachtung, daß BF_3 doppelt geladen auftreten könne. Gleichzeitig beobachtete er eine scheinbare Masse 6,5 und diskutierte ohne weiteres die Möglichkeit eines doppelt geladenen CH -Moleküls, ohne jedoch zu einer Entscheidung zu kommen. Die Frage nach der Gültigkeit jener Regel von der Nichtexistenz doppelt geladener Moleküle ist deshalb von Bedeutung, weil sie zur Identifizierung der Atomparabeln häufig benutzt wurde; ja man ist in letzter Zeit so weit gegangen, auf ihre Gültigkeit den Nachweis schwacher Isotope beim Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu basie-

1) W. Wien, Kanalstrahlen, Leipzig 1923, S. 125.

2) F. W. Aston, Phil. Mag. **40**, 628, 1920.

ren¹⁾. Demgegenüber wurde im Zusammenhang mit Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen im Kanalstrahl²⁾, die mit O. Eisenhut gemeinsam ausgeführt wurden, in zahlreichen Fällen die Existenz doppelt positiv geladener Moleküle im Kanalstrahl festgestellt, worüber an dieser Stelle berichtet werden soll.

Die photographischen Aufnahmen der Kanalstrahlparabeln wurden mit der gleichen Apparatur gemacht, die in der mit O. Eisenhut gemeinsam ausgeführten Untersuchung über Kohlenwasserstoffe benutzt wurde. Eine Beschreibung der Apparatur, die damals nicht gegeben wurde, möge hier folgen, zumal sie einen Fortschritt gegenüber bisher benutzten Parabelapparaturen bedeutet. Die wesentliche Abweichung vom bisher Üblichen liegt im Ersatz des „Kanals“ oder der Kapillaren, die zum Ausblenden des Strahlbündels dient, durch zwei Blenden (Fig. 1), eine Anordnung, wie sie ähnlich auch Aston bei seinem Massenspektrographen verwendet.

Die Blenden sind mit der Kathode zusammen auf einem Tragrohr montiert, das herausgenommen und in genau der gleichen Lage wieder eingesetzt werden kann. Dadurch hat man gegenüber dem festmontierten Kanal den Vorteil der bequemen Auswechselbarkeit der Blenden; außerdem kann man das Strahlbündel praktisch unendlich scharf machen, da man ja beliebig kleine Blenden wählen und sie weit auseinander setzen kann. Hier wurden im allgemeinen Blenden von

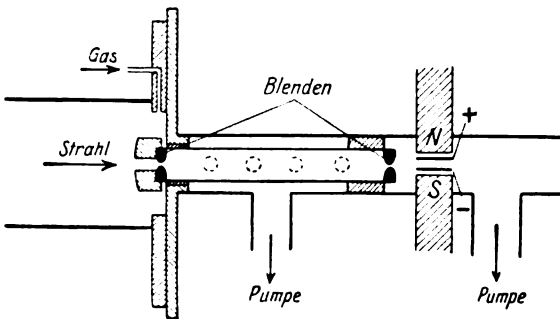


Fig. 1.

0,1 mm Durchmesser verwendet, die 20 cm Abstand voneinander hatten. Ein Nachteil der kurzen Blenden gegenüber einer langen Kapillare liegt in der Schwierigkeit, den Druckunterschied zwischen Entladungs- und Beobachtungsraum aufrechtzuerhalten. Die Schärfe der Parabeln hängt ja wesentlich von der Güte des Vakuums im Beobachtungsraum ab. Diese Schwierig-

keit wird durch die modernen leistungsfähigen Diffusionspumpen bei Verwendung kurzer und weiter Glasverbindungen ziemlich gut überwunden. Das zu untersuchende Gas strömt wie üblich durch eine Kapillare an der Kathode in die Entladungsröhre und wird hinter der Anode wieder abgesaugt. Dicht hinter der zweiten

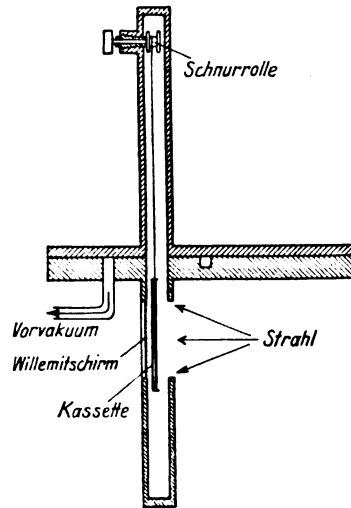


Fig. 2.

Blende liegen die ablenkenden Felder, und in 20 cm Abstand von ihnen befindet sich die photographische Platte. Als Aufnahmematerial diente wiederum die für Kanalstrahlen vorzüglich geeignete Agfa-Autolith-Platte.

Um Platten auswechseln zu können, ohne Luft in die Apparatur zu lassen, wurde eine Plattenschleuse konstruiert, deren Wirkungsweise aus der Fig. 2 ersichtlich ist.

Sie besteht aus zwei Einzelkästen, die mit Hilfe zweier geschliffener und gefetteter Platten gegeneinander zu verschieben sind. Die belichtete Platte wird durch eine Schnurrolle in den oberen Kasten gezogen, dieser wird gegen den unteren verschoben, bis die Platte ins Freie heruntergelassen und ausgewechselt werden kann. Hierbei wird der untere Kasten durch die geschliffene Platte des oberen Kastens noch völlig verschlossen. Mit der neuen Platte wird der obere Kasten zunächst über eine Vorvakuumrinne geschoben, ausgepumpt und schließlich wieder in die Anfangsstellung gebracht. Daß trotz des verwendeten Fettes und der dünnen Blenden das Vakuum im Beobachtungsraum ausgezeichnet ist, zeigt die Schärfe der erhaltenen Parabeln und das Fehlen jeglicher Sekundärlinien, wie an Fig. 3, Tafel XXVII, einer Aufnahme von Methan mit etwas Luft, zu sehen ist. An ihr möge auch das Wesentliche der Methode erläutert werden.

1) E. Rüchardt, Naturw. **18**, 534, 1930, H. 22.

2) O. Eisenhut u. R. Conrad, Vortrag auf der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft 1930, erscheint in der Zeitschr. f. Elektrochem.

Die magnetische und die elektrische Ablenkung erfolgen senkrecht zueinander. Die magnetische Achse des Koordinatensystems ist durch kurze Exposition beim elektrischen Feld ϕ mit aufgenommen. Jede Parabel stellt den geometrischen Ort für alle Teilchen mit gleichem m/e dar, und zwar mit längs der Parabel abnehmender kinetischer Energie. Da die elektrische Ablenkung der kinetischen Energie¹⁾ der Teilchen umgekehrt proportional ist, müssen alle Teilchen gleicher kinetischer Energie auf den verschiedenen Parabeln auf einer Parallelen zur magnetischen Ablenkungsrichtung liegen. Auf Fig. 3 fällt in die Augen, daß alle Parabelköpfe genau auf einer solchen Parallelen zur magnetischen Ablenkungsrichtung liegen. D. h. also, daß die größte kinetische Energie, die die Teilchen bekommen haben, für alle Ionenarten genau die gleiche ist. Sie entspricht etwa 70 Proz. der an die Röhre gelegten Spannungsdifferenz.

Vereinzelte Parabeln zeigen nun Verlängerungen über diese Linie der maximalen kinetischen Energie hinaus, und zwar in den meisten Fällen genau bis zum halben Abstand zwischen dieser Linie und der magnetischen Achse. Die Deutung dieser Verlängerungen ist bekanntlich folgende: Teilchen einer bestimmten Masse haben mit doppelter positiver Ladung die Entladungsbahn ganz oder teilweise durchlaufen und daher entsprechend ihren zwei Ladungen eine im günstigsten Falle doppelt so große kinetische Energie erhalten wie einfach geladene Teilchen der gleichen Masse. Verliert ein solches doppelt geladenes Teilchen zwischen Kathode und analysierendem Feld eine von seinen zwei Ladungen, dann wird es bei der Ablenkung auf die Parabel der einfach geladenen Teilchen der gleichen Masse kommen. Da es aber eine größere kinetische Energie (bis zur doppelten) als die maximale kinetische Energie der einfach geladenen Teilchen hat, wird es nur eine halb so große elektrische Ablenkung erfahren, wie die entsprechenden einfach geladenen Teilchen: Die betreffende Parabel zeigt die erwähnte Verlängerung. Diese Verlängerungen sind also ein sicherer Hinweis darauf, daß die betreffenden Teilchen in der Entladung einmal zwei positive Ladungen besessen haben. Daß diese Deutung richtig ist, zeigt die Tatsache, daß man zu jeder Parabel, die eine solche Verlängerung aufweist, eine Parabel findet, die dem halben m/e , also der gleichen Masse mit der doppelten Ladung entspricht, und die demnach von doppelt geladenen Teilchen herrührt, die ihre zweite Ladung auch im analysierenden Feld behalten haben.

1) Genauer $\frac{mv^2}{e}$.

In dieser Zuordnung der Verlängerungen an einzelnen Parabeln zu Parabeln der halben Massenzahl und damit der Möglichkeit, doppelt geladene Teilchen mit Sicherheit festzustellen, liegt ein sehr wesentlicher Vorteil der Parabelmethode gegenüber der Aston'schen Methode der Massenspektroskopie, bei der eine Trennung nach Geschwindigkeiten, die uns hier so große Dienste leistet, gerade vermieden wird.

Die besprochenen Parabelverlängerungen oder Vorstöße sind nun in älteren Arbeiten¹⁾ immer nur an Atomparabeln festgestellt worden, ja man konnte sogar soweit gehen, sie als ein Kennzeichen der den Atomen zuzuordnenden Parabeln anzusehen. Als Ausnahme führt schon J. J. Thomson die Parabel 28 (CO) an, bei der er in einigen Fällen auch solche Verlängerungen gefunden hat.

Auf einer Reihe von Aufnahmen, die wir bei Füllung der Röhre mit reinen Kohlenwasserstoffen erhielten²⁾, zeigten einige Parabeln, die nicht ohne weiteres bekannten Atomen zuzuordnen waren, solche Verlängerungen. So sieht man auf Fig. 3 an der mit CH bezeichneten Parabel deutlich einen Vorstoß, ebenso in der C₃-Gruppe an der nicht näher bezeichneten Parabel 40. Die Parabeln mit dem halben m/e , also 6,5 und 20 sind auch vorhanden. Hat die Regel von der Nichtexistenz doppelt geladener Moleküle Gültigkeit, so kann z. B. die Verlängerung an der mit CH bezeichneten Parabel nicht von einem doppelt geladenen CH-Molekül herrühren, sondern es muß ein Atom der Masse 13 vorhanden sein, etwa das Kohlenstoffisotop C¹³. Die Parabel 40 müßte als Ca oder Ar gedeutet werden, was hier jedoch ziemlich unwahrscheinlich ist. Nun zeigen sich auf anderen Aufnahmen Vorstöße an Parabeln, die eine solche Deutung durch Atome nicht mehr gestatten. So sieht man auf Fig. 4 die Verlängerungen außer an der Parabel 13 auch an 15, 24, 25, 26, 27 und 28. Hier ist die Deutung dieser Linien als Atomlinien völlig ausgeschlossen, zumal die Gasfüllung sicher nur Methan war. Die Parabeln müssen nach allen Erfahrungen an Kohlenwasserstoffen³⁾ als CH, CH₃, C₂, C₂H, C₂H₂, C₂H₃ und C₂H₄ gedeutet werden.

Da die Intensitäten der doppelt geladenen Moleküle auf den bisher besprochenen Aufnahmen noch schwach waren, wurde versucht, durch Sauerstoffzugabe, die nach älteren Arbeiten das Auftreten von positiver Ladung ganz allgemein begünstigt⁴⁾, auch die doppelt geladenen

1) Vgl. dazu z. B. J. J. Thomson, Rays of Posit. Electricity, London 1921, S. 84.

2) O. Eisenhut u. R. Conrad a. a. O.

3) Vgl. dazu O. Eisenhut und R. Conrad a. a. O.

4) W. Wien, Ann. d. Phys. **33**, 907, 1910.

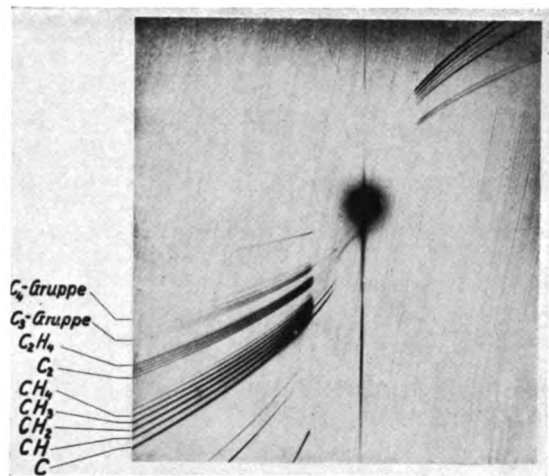


Fig. 3.

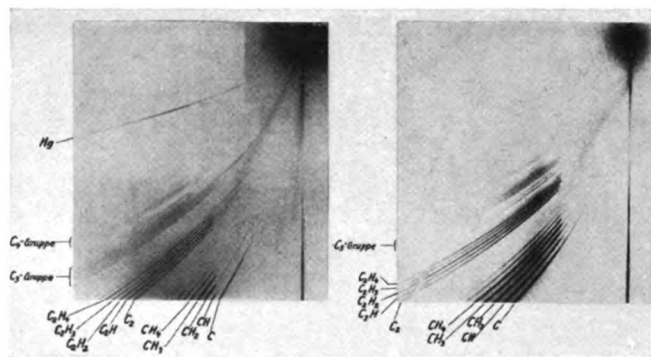


Fig. 4.

R. Conrad, Über das Auftreten von doppelt positiv geladenen Molekülen im Kanalstrahl.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

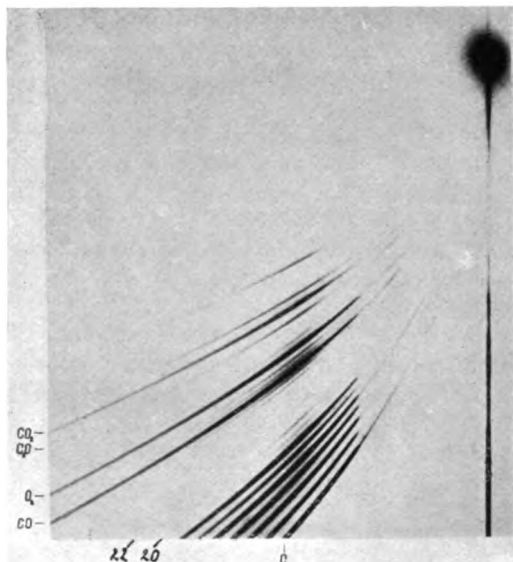


Fig. 5.

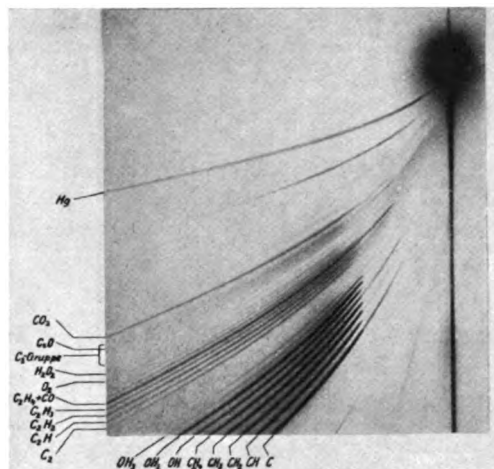


Fig. 6.

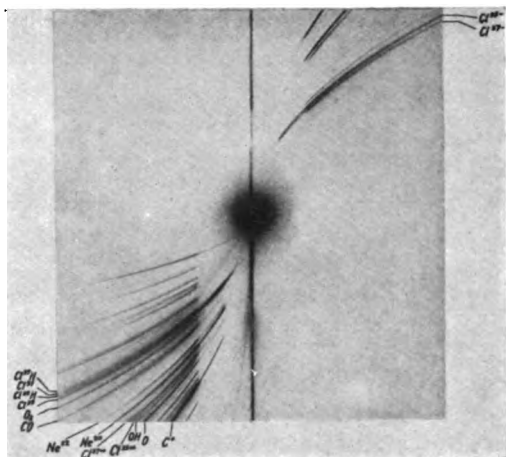


Fig. 7.

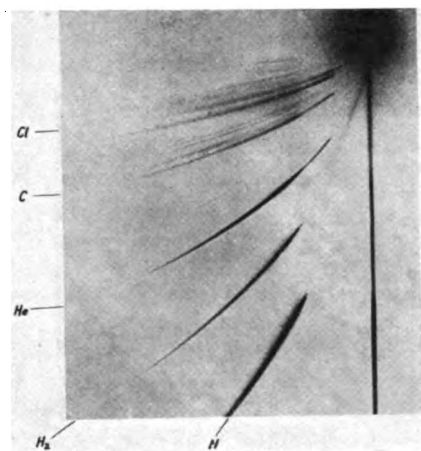


Fig. 8.

R. Conrad, Über das Auftreten von doppelt positiv geladenen Molekülen im Kanalstrahl.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Moleküle zu verstärken¹⁾. Es wurde Methan und Sauerstoff im Verhältnis 1 : 1 untersucht (Fig. 5). Dabei erhält man tatsächlich auch die Moleküle mit zwei Ladungen recht kräftig. Die Verlängerungen zeigen sich deutlich bei den Parabeln 13, 15, 28, 32, 40 und 44. Die den halben Massenzahlen entsprechenden Parabeln werden ebenfalls gefunden, nämlich 6,5²⁾, 7,5²⁾, 20 und 22. 14 und 16 fallen auf die Parabeln der *N*- und *O*-Atome. Die Deutung dieser Parabeln¹⁾ ist: *CH*, *CH*₃, *CO*, *O*₂, *C*₂*O*, *CO*₂. Die Interpretation der Linien 40 und 28 durch *Ca*⁴⁰ und *Si*²⁸ kommt nicht in Frage, da die Intensitäten beider Linien auf den verschiedensten Aufnahmen einwandfrei vom jeweiligen Sauerstoffgehalt der Röhre abhängig sind.

Wasserdampfzugabe wirkt ganz ähnlich wie Sauerstoff in bezug auf das Auftreten von doppelt geladenen Molekülen (Fig. 6). Neben den Vorstößen an den Parabeln 24, 25, 26 und 27 tritt wieder besonders deutlich *CO*⁺⁺ und *CO*₂⁺⁺ sowie *C*₂*O*⁺⁺ auf.

Es liegt nun der Schluß nahe, daß die Ursache dieser Sauerstoffwirkung in seinem stark elektronegativen Charakter zu suchen ist. Trifft dies zu, dann müßten auch andere Elemente mit großer Elektronenaffinität, also solche der sechsten und siebenten Gruppe des periodischen Systems die gleiche oder ähnliche Wirkung ausüben, insbesondere müßten die Halogene ausgezeichnet sein. Diese Vermutung wird gestützt durch die Tatsache, daß gerade bei Fluorverbindungen die ersten doppelt geladenen Moleküle von Aston gefunden wurden.

Es wurde daher auf Chloraufnahmen, die zu anderen Zwecken gemacht waren, nach Teilchen mit doppelter Ladung gesucht. Fig. 7 zeigt eine Aufnahme von *CCl*₄ und *Ne*. Man erkennt sofort die Vorstöße an zahlreichen Parabeln. Auch an den verhältnismäßig schwach vertretenen Molekülen *CH*, *CH*₃, *CO*³⁾ und *O*₂³⁾ finden sich doppelte Ladungen. Auch Chlor wirkt also günstig zur Erzeugung doppelter Ladungen.

Damit sind zwei positive Ladungen an folgenden Molekülen nachgewiesen: *CH*, *CH*₃, *C*₂, *C*₂*H*, *C*₂*H*₂, *C*₂*H*₃, *C*₂*H*₄, *CO*, *O*₂, *C*₂*O* und *CO*₂. Daß eine doppelte Ladung bei der Masse 13 außerdem auch von einer schwachen Beimengung

des Kohlenstoffisotops ¹³ herrühren kann, ist natürlich nicht unmöglich, jedoch kann die verhältnismäßig große Intensität nicht allein von *C*¹³ herrühren, sondern höchstens von einer Mischung von *C*¹³ und *CH*. Jedenfalls kann nach dem Gezeigten das Auftreten von doppelter Ladung ganz allgemein nicht mehr als ein Beweis dafür angesehen werden, daß die betreffende Parabel nur von Atomen herrührt. Vielmehr muß immer, besonders aber bei Gegenwart elektronegativer Elemente, mit doppelten Ladungen auch bei Molekülen gerechnet werden. Allerdings treten sie hier mit geringerer Intensität auf als bei Atomen.

Zum Schluß seien noch zwei Ergebnisse erwähnt, die bei Gelegenheit des Arbeitens mit Chlor erhalten wurden.

Auf Fig. 7 sieht man an den beiden *Cl*-Parabeln Verlängerungen, die erheblich weitergehen als bis zum halben Abstand von der magnetischen Achse. Es sind deutlich drei Abstufungen in $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{4}$ Abstand von der magnetischen Achse zu erkennen. Sie rühren von *Cl*-Atomen mit 2, 3 und 4 positiven Ladungen her. Doch die Verlängerung geht noch weiter und verschwindet im neutralen Fleck. Wieweit sie geht, ist nicht scharf genug zu erkennen, doch beweist das Hinausgehen über $\frac{1}{4}$ Abstand mindestens 5fache Ladung. Die Parabeln der 3-, 4- und 5fach geladenen *Cl*-Atome konnten noch nicht gefunden werden, jedoch zeigen die beiden Parabeln 17,5 ($=\frac{1}{2} 35$) und 18,5 ($=\frac{1}{2} 37$), die von *Cl*³⁵⁺⁺ und *Cl*³⁷⁺⁺ herrühren, die Verlängerung der doppelt geladenen. Sie stellen also in diesem Falle die Existenz von *Cl*-Atomen mit vier positiven Ladungen sicher. Chlor hat demnach nicht nur die Fähigkeit, in der elektrischen Entladung anderen Atomen oder Molekülen ein Elektron zu entreißen und selbst negativ geladen aufzutreten (vgl. die starken *Cl*⁻-Parabeln in Fig. 7), sondern es kann andererseits auch mindestens 5 Elektronen abgeben.

Schließlich wurde versucht, mit Hilfe der starken Elektronenaffinität des Chlors, die leicht doppelt positive Ladungen im umgebenden Gas hervorruft, doppelt geladene Heliumatome, also α -Teilchen künstlich zu erzeugen, was bisher noch nicht gelungen war¹⁾. Fig. 8 zeigt eine solche Aufnahme, bei der Chlor und Helium in der Entladungsröhre zugegen waren. Tatsächlich findet man bei der *He*-Parabel eine Verlängerung, die beweist, daß *He*⁺⁺, also α -Teilchen in der Röhre entstanden sind. Ohne Chlorzusatz fehlt stets die Verlängerung an der *He*-Parabel.

1) Während diese Untersuchung im Gange war, hat Herr Gerthsen auf der Tagung der Gauvereine Baden-Pfalz und Württemberg in Heidelberg über die Auffindung von *He*⁺⁺ im Kanalstrahl berichtet.

1) Daß Sauerstoff in der Entladung sehr leicht ein Elektron aufnimmt, ist seit langem bekannt; vgl. z. B. v. Dechend u. Hammer, Jahrb. d. Rad. u. El. 8, 34, 1911.

2) Auf der gezeigten Aufnahme nicht mehr zu sehen.

3) Der Sauerstoff rührt hier von der schwachen Wasserhaut des Glases her. Daß er nicht allein für die Vorstöße an den genannten Molekülparabeln verantwortlich ist, zeigten Parallelaufnahmen ohne *Cl*-Zusatz.

Ob die Wirkung des Chlors hier auf einer intermediären Bildung etwa von $He-Cl$ beruht, möge dahingestellt bleiben, die Verbindung als solche war auf keiner Parabelaufnahme zu finden.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine neue Apparatur zur Erzeugung besonders scharfer Kanalstrahlparabeln beschrieben.

2. Es werden doppelt positive Ladungen an folgenden Molekülen festgestellt: CH , CH_3 , C_2 , C_2H , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , CO , O_2 , C_2O und CO_2 . Damit ist die Regel von der Nichtexistenz doppelt geladener Moleküle im Kanalstrahl nicht mehr haltbar.

3. Es gelingt, Cl -Atome mit mindestens 5 positiven Ladungen nachzuweisen.

4. Bei Heliumfüllung der Entladungsröhre ruft Chlorzusatz starkes Auftreten von He^{++} , also künstlichen α -Teilchen, hervor.

Die Untersuchung wurde ausgeführt im Forschungslaboratorium Oppau, Physikal. Labor. Eisenhut, der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen am Rhein.

E. Schmid (Berlin-Dahlem), Werkstoffverformung und -festigkeit. (Mit Tafel XXIX und XXX.)

Ein Bericht über „Werkstoffverformung“ im Rahmen der heutigen Vortragsreihe mag zunächst etwas befremden. Scheinen doch die Beziehungen zwischen der Plastizität eines technischen Werkstoffes, eines Metalles, und Eigenschaften von Atomen auf den ersten Blick nur sehr lose zu sein. Man erkennt aber sofort, daß hier doch enge Zusammenhänge bestehen müssen, wenn man sich des Zwischengliedes zwischen Atom und technischem Metall, des Metallkristalles, erinnert. Er bedingt durch seine Eigenschaften weitgehend das Verhalten des technischen Vielkristalles und stellt selbst einen Ausdruck der Atomeigenschaften seiner Bestandteile dar.

Im nachfolgenden soll über Arbeiten berichtet werden, die zur ersten Etappe auf dem Weg der atomistischen Erklärung der Werkstoffplastizität, zu ihrer Zurückführung auf Kristalleigenschaften, gehören. Ich möchte hierbei allerdings den umgekehrten Weg gehen und zunächst über Ergebnisse von Plastizitätsuntersuchungen an Metallkristallen berichten und dann anschließend die Verwertung der gewonnenen Erkenntnisse zur Erklärung des Verhaltens des technischen Werkstoffes skizzieren. Es wird sich dabei zeigen, daß wir eine Reihe von Er-

scheinungen geometrisch-kristallographischer Art gut verstehen können, daß uns aber für die dynamische Seite der Kristallplastizität eine quantitative physikalische Theorie heute noch fehlt.

I. Untersuchungen am isolierten Metallkristall

1. Kristallographie; Geometrie.

Die Mechanismen der plastischen Kristalldeformation sind so bekannt, daß hier nur ganz kurz daran erinnert zu werden braucht. Fig. 1 stellt schematisch die Dehnung eines Kristalles durch Translation dar. Dieser Vorgang besteht darin, daß entlang wichtiger (besonders dicht belegter) Kristallflächen Schichten aneinander abgleiten in Richtungen, die ebenfalls kristallographisch (durch höchste Belegungsdichte) vorgegeben sind. Daß auf diese Weise die erzielte Formänderung eine ganz spezifische ist (Bandbildung) geht aus dem Modell klar hervor; desgleichen die Tatsache, daß zufolge der Dehnung eine Drehung des Kristallgitters in bezug auf die Kraftrichtung erfolgt. Einige Beispiele gedehnter Metallkristalle mit besonders deutlicher Translationsstreifung sind in Fig. 2 wiedergegeben.

Die Translation ist der Träger der großen Formänderungen von Metallkristallen. Die so erzielbaren Deformationen betragen bis zu mehreren Hundert Prozent.

Der zweite Verformungsmechanismus, die mechanische Zwillingsbildung, ist durch das Modell in Fig. 3 veranschaulicht. Auch hier erfolgt, im einfachsten Fall, die Abgleitung parallel einer rationalen Kristallfläche in rationaler Richtung. Das Maß der Abgleitung ist durch die Erreichung der symmetrischen Stellung zum Ausgangskristall in bezug auf die Gleitebene (Zwillingssebene) gegeben. Jede Netzebene gleitet hierbei proportional ihrem Abstand von der Zwillingssebene ab (einfache Schiebung). Die Größe des Proportionalitätsfaktors (Abgleitung im Abstand 1) beträgt in der Regel einige Zehntel¹⁾. Einige Beispiele für die Ausbildung von Zwillingslamellen an Metallkristallen gibt Fig. 4.

Im Gegensatz zur Translation ist die Abgleitung bei der Zwillingsbildung eindeutig nach Richtung und Größe festgelegt. Demgemäß sind auch die erzielbaren Deformationen ganz bestimmte und zwar, je nach der Orientierung

1) Es sei bemerkt, daß diese aus Messungen am makroskopischen Kristall erschlossene „einfache Schiebung“ die wirklichen Bewegungen der Gitterpunkte von Metallkristallen nicht in allen Fällen richtig wiedergibt. Parallelverschiebungen vom Betrag der Gitterdimensionen sind, wie beim Übergang von den Kristallklassen zu den Raumgruppen, hier noch heranzuziehen.

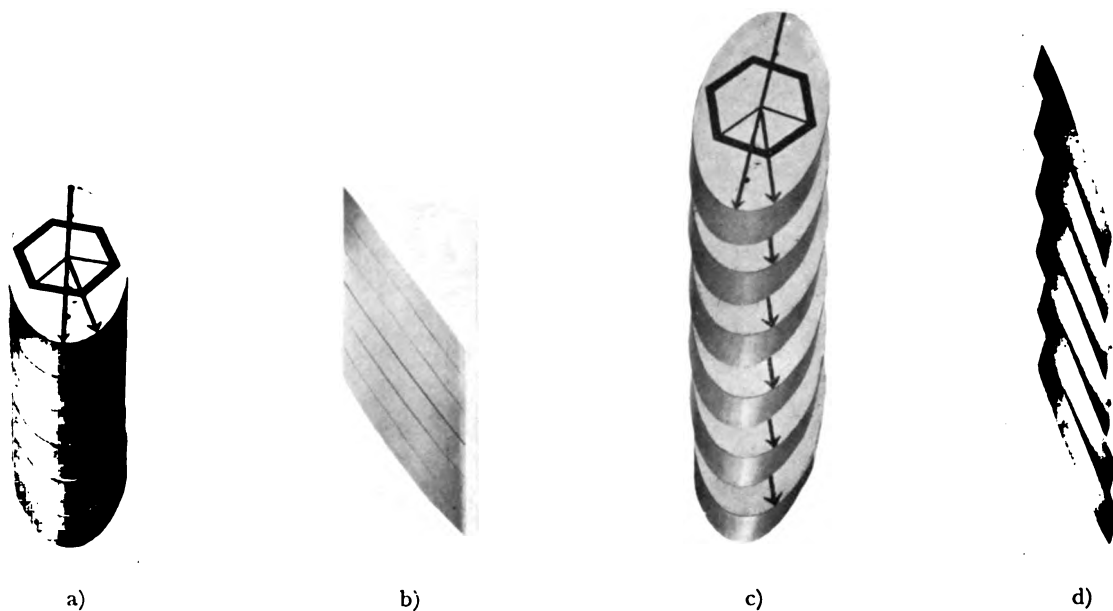


Fig. 1. Schema der Translation. (Nach H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid).

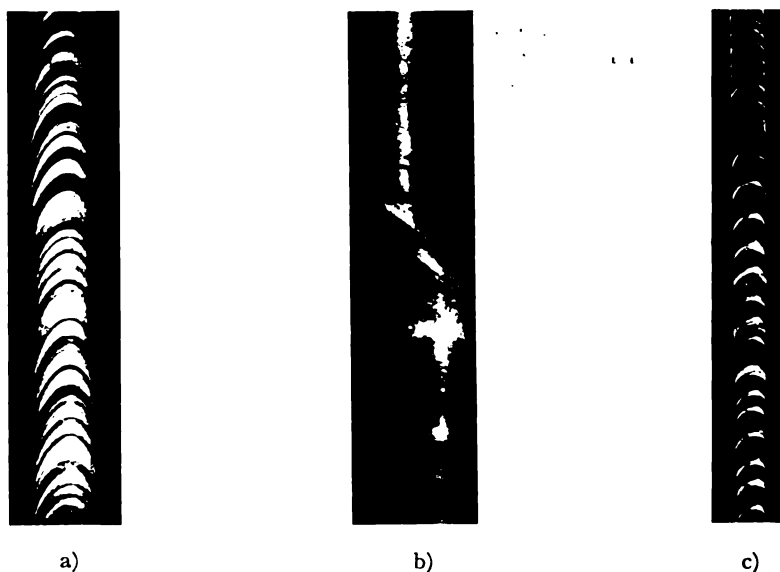


Fig. 2. Gedehnte Metallkristalle mit Translationsstreifung. a) Zink. b) Cadmium. c) Zinn.



Fig. 3. Schema der mechanischen Zwillingsbildung. (Nach O. Mügge.)

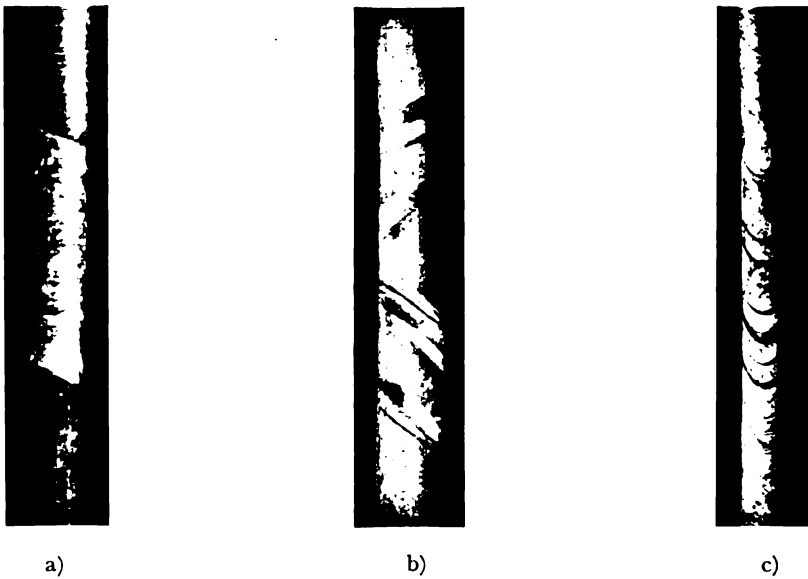


Fig. 4. Deformationszwillinge in Metallkristallen. a) Zink. b) Cadmium. c) Wismut.

der betrachteten Richtung zu den Schiebungselementen, Dehnungen oder Stauchungen. Das Ausmaß der Deformation reicht zu folge der nur kleinen Abgleitungsbeträge selten über wenige Prozent hinaus. Daß trotzdem auch diesem Mechanismus eine erhebliche Bedeutung für die plastische Verformbarkeit zukommen kann, wird später an einem Beispiel gezeigt werden.

2. Dynamik der Kristalldeformation.

Wir wenden uns nun der Frage nach den Kräften zu, die zur Einleitung und Aufrechterhaltung bleibender Kristallverformung notwendig sind. Systematische Untersuchungen liegen hier erst für die Translation vor, worauf sich daher das folgende beschränken muß.

Die an einer ganzen Reihe von Metallkristallen bisher stets gefundene Gesetzmäßigkeit, die den Beginn deutlicher Translation (die sog. Streckgrenze) beherrscht, besagt, daß es hierfür lediglich auf die im Translationssystem herrschende Schubspannung ankommt. Die Streckgrenze von Kristallen ist also keineswegs konstant, sondern von der Lage der Translationselemente zur Zugrichtung abhängig. Die

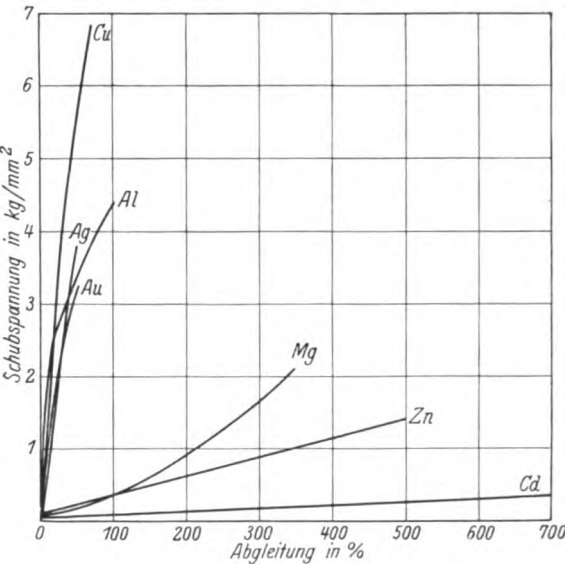


Fig. 5. Verfestigungskurven von Metallkristallen. (Nach Arbeiten von G. Sachs, E. Schmid und deren Mitarbeitern.)

durch die Orientierung bedingten Unterschiede sind dann besonders groß, wenn, wie beispielsweise bei hexagonalen Metallen, nur eine einzige, singuläre Translationsfläche vorhanden ist. Die Streckgrenze des festesten Kristalles kann die des nachgiebigsten hier bis um das 30fache übertreffen. Bei den kubischen Metallen dagegen, in denen stets mehrere gleichberechtigte Trans-

lationssysteme vorhanden sind, beträgt der Unterschied maximal 84 Proz.

Im weiteren Verlauf der Dehnung erfolgt stets eine Erhöhung der Schubfestigkeit der Translationsfläche, und zwar ist, wie Versuche an zahlreichen verschiedenen Metallen ergeben haben, die Stärke der „Schubverfestigung“ durch das Maß der Abgleitung gegeben¹⁾. Die üblichen Dehnungskurven sind somit weitgehend durch die Lage der Translationselemente beeinflusst (vgl. auch Fig. 9) und durch eine einzige, kristallographische Verfestigungskurve mit den Koordinaten Schubspannung-Abgleitung ersetzbar. Fig. 5 gibt für eine Reihe flächenzentrierter und hexagonaler Kristalle derartige Verfestigungskurven wieder. Die erheblich bessere Gleitfähigkeit der singulären Translationsfläche der hexagonalen Kristalle tritt überaus deutlich in Erscheinung.

Das große Rätsel der Kristallplastizität stellen nun die niedrigen Werte der an der Streckgrenze beobachteten, kritischen Schubspannungen dar. Sie liegen, wie die in Tabelle I zusammengefaßten

Tabelle I.
Elastische Schiebung an der Streckgrenze von Metallkristallen.

Metall	Kritische Schubspannung kg/mm²	Schubmodul kg/mm²	Schiebung
Mg ²⁾	0,084	1700	4,94 · 10 ⁻⁵
Zn	0,094	4080	2,30
Cd	0,058	1730	3,35
Bi	0,221	970	22,8
α-Messing	1,44	2440	58,6
Al (5 Proz. Cu) veredelt	9,30	2450	379

Zahlen zeigen, mehrere Größenordnungen unterhalb der theoretisch zu erwartenden, die durch elastische Schiebungen parallel der Translationsfläche von der Größenordnung $\frac{1}{2}$ gegeben sind³⁾.

1) Abgleitung definiert wie die Schiebung bei der mechanischen Zwillingsbildung. Verschiebung zweier im Abstand 1 befindlicher Translationsflächen.

2) Nach gemeinsamen noch unveröffentlichten Versuchen mit E. Goens und G. Siebel.

3) Daß Überlegungen der Art, wie sie hier zur Abschätzung der theoretischen Schubfestigkeitswerte benutzt worden sind, der Besonderheit der Kristallplastizität nicht gerecht werden, scheint, außer durch den großen Unterschied zwischen berechneten und beobachteten Schubfestigkeiten, auch noch in anderer (direkterer) Weise hervorzugehen. Das Auftreten ganz bestimmter kristallographischer Translationsflächen und -richtungen dürfte mit ihnen keineswegs verträglich sein. Auch müßte die plastische Anisotropie von gleicher Größenordnung wie die elastische sein, was zumindest für hexagonale Kristalle nicht zutrifft.

Eine Heranziehung der Temperaturbewegung zur Überbrückung dieser Diskrepanz erscheint nicht möglich, da (vgl. Fig. 6) die niedrigen Schubfestigkeiten auch bis zu tiefsten Temperaturen hin erhalten bleiben. Auch noch bei

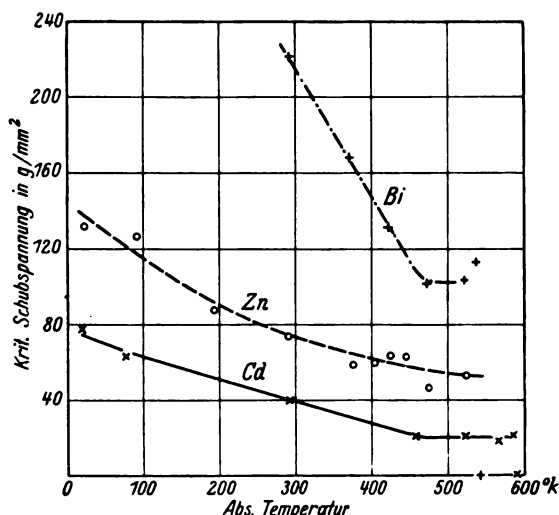


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Metalkristallen.

He-Temperaturen (bis $1,2^{\circ}$ abs) ergaben neue gemeinsame Versuche mit M. Polanyi und W. Meißner für Zn- und Cd-Kristalle Streckgrenzenwerte von derselben Größe wie für 20° abs. Die niedrige Schubfestigkeit der

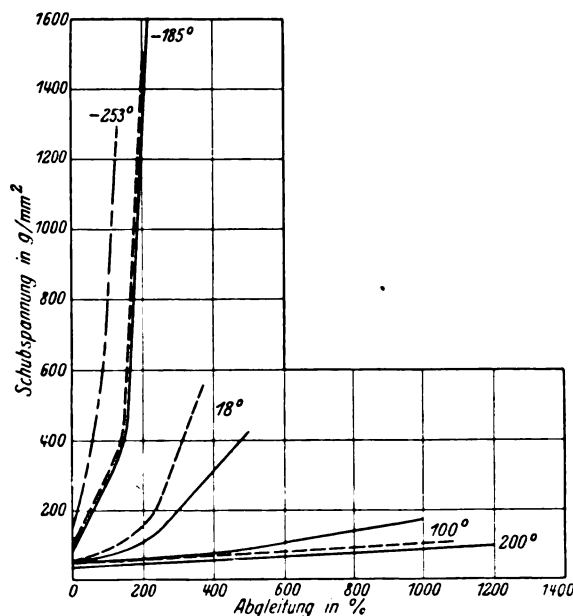


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Verfestigungskurve von Cadmium-Kristallen. (Nach W. Boas und E. Schmid.) — Belastungsgeschwindigkeit ~ 10 g in 10 sec., - - - Versuchsdauer ~ 12 sec.

Translationssysteme, die ihre Größenordnung auch bei tiefsten Temperaturen beibehält, ist somit als ein wesentlicher Zug der Kristallplastizität (wenigstens soweit sie das untersuchte Kristallmaterial betrifft), anzusehen.

Im Gegensatz zu der geringen Temperaturabhängigkeit der Initialschubspannung zeigt ihr in der Verfestigungskurve zum Ausdruck kommender Anstieg mit zunehmender Deformation, wenigstens in gewissen Temperaturbereichen, eine außerordentlich starke Temperaturabhängigkeit. Die Fig. 7 und 8 zeigen dies für das Beispiel der Cd-Kristalle. Während der als Neigung der Kurven gegebene Verfestigungskoeffizient im Bereich tiefer Temperaturen und bei Annäherung an den Schmelzpunkt weitgehend temperaturunabhängig ist, fällt er im Temperaturbereich von 100° bis 300° abs. schroff auf den etwa 20. Teil des Tieftemperaturwertes ab.

Parallel dem Temperatureinfluß auf die Verfestigung geht auch der Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit. Im Gebiet hoher und tiefer Temperaturen verschwindet er, er tritt hingegen beispielsweise bei Raumtemperatur sehr stark in Erscheinung.

Zur Erklärung dieses Verhaltens ist von M. Polanyi und mir die Kristallerholung herangezogen worden. Diese Erscheinung äußert sich in einer Angleichung der durch Deformation veränderten Eigenschaften des Kristalles an die Ausgangswerte. Verursacht wird sie durch die Temperaturbewegung (Schwingungen) der Gitterpunkte, die zu einem Ausheilen entstandener Gitterstörungen führt. Über den bei tiefsten Temperaturen sich abspielenden athermischen Grundvorgang überlagert sich

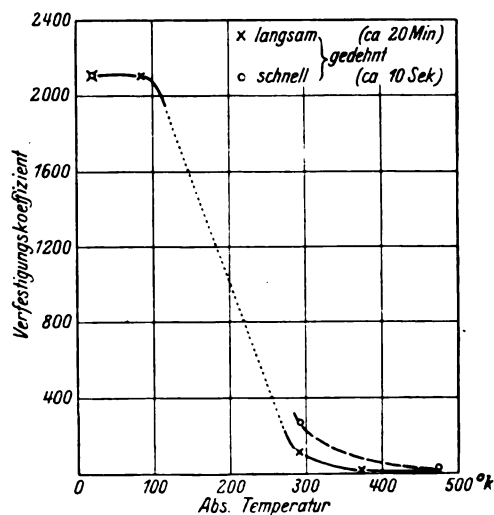


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit des Verfestigungskoeffizienten von Cadmium-Kristallen.

nach dieser Vorstellung im Maße der Temperatursteigerung ein thermischer, mit endlicher Geschwindigkeit verlaufender Erholungsvorgang, der einen zunächst immer stärker werdenden Einfluß von Temperatur und Geschwindigkeit auf die Verfestigung bewirkt. Nähert sich bei immer weiterer Temperatursteigerung die Erholungsgeschwindigkeit der Verfestigungsgeschwindigkeit, so verringert sich der Geschwindigkeits- und Temperatureinfluß wieder mehr und mehr, um schließlich im Grenzfall verfestigungsfreier Dehnung verschwunden zu sein.

Faßt man die heutigen Ergebnisse der Plastizitätsuntersuchungen an Kristallen zusammen, so ist zu sagen, daß wir auf Grund der als wesentlich erkannten Größen eine gute Beschreibung der Vorgänge geben können. Wir sind in der Lage, für Kristalle einer ganzen Reihe von Metallen und Legierungen richtige Prophezeiungen über das Verhalten bei der Deformation zu machen. (Beginn und Ausmaß der Plastizität, Gitterdrehung und Verfestigung.) Wir wissen dagegen nicht, warum die Kristalle bereits bei so niedrigen Schubbeanspruchungen versagen und wir besitzen keine quantitative Theorie für den Anstieg der Schubfestigkeit, für die Verfestigung, die uns beim Dehnungsversuch bei tiefsten Temperaturen als reine, typische Kristalleigenschaft entgegentritt.

II. Übergang zum technischen Vielkristall.

Naturgemäß sind durch die Untersuchungen über die Plastizität von Einkristallen auch unsere Anschauungen über das Verhalten des Kristallhaufwerkes, das der technische Werkstoff darstellt, erheblich erweitert und vertieft worden. Gewisse Erscheinungen, wie die der elastischen Nachwirkung, sind durch sie erst einer modellmäßigen Deutung (plastische Anisotropie in verschieden orientierten Körnern) zugänglich geworden.

Besonders bewährt sich die Verfolgung der Vorgänge am Einkristall auch zur Deutung der bei Kaltstreckung der technischen Metalle auftretenden Deformationstexturen. Diese Gefügeregelungen sind im großen und ganzen gut durch die mit der Translation einhergehenden Gitterdrehungen erklärbar, die im Einzelkorn bei der ihm aufgezungenen Verformung vor sich gehen. Der Widerspruch, der hier für die Erklärung der Zugtextur flächenzentrierter Metalle noch besteht, dürfte seine Aufklärung dadurch finden, daß die Dehnung des Kornes im Vielkristall sich doch in einem Punkt noch typisch von der des freien Einkristalles unterscheidet. Während hier die Translation nach dem geometrisch

günstigsten liegenden Translationssystem vor sich geht (nur bei speziellen Orientierungen sind zwei oder mehrere Systeme gleich begünstigt), werden sich dort stets mindestens drei Translationssysteme beteiligen müssen. Die Ursache hierfür liegt darin, daß dem im Vielkristall eingebetteten Korn im Gegensatz zum isolierten Kristall die Formänderung ja weitgehend vorgeschrieben ist. Eine allgemeine Formänderung kann aber nur durch Translation nach mindestens drei Systemen erfolgen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes, auf den schon G. Sachs hingewiesen hat, erhält man in der Tat — wie gemeinsam mit W. Boas gezeigt werden konnte — die von der Endlage gedehnter Einkristalle verschiedene, doppelte Fasertextur als Zugtextur flächenzentrierter Metalle.

Die Bedeutung der Dehnungsmöglichkeit nach mehreren Translationssystemen tritt auch

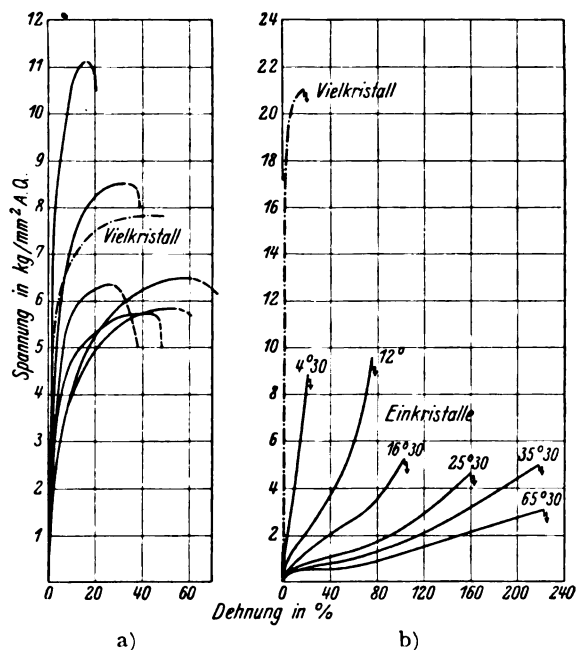


Fig. 9. Dehnungskurven von Ein- und Vielkristallen.

a) Aluminium. (Nach R. Karnop und G. Sachs.)
b) Magnesium. (Nach E. Schmid und G. Siebel.)

aus Fig. 9 klar hervor. Es sind hier Dehnungskurven von Ein- und Vielkristallen von Aluminium und Magnesium wiedergegeben. Während im Falle der Einkristalle die Dehnbarkeit des hexagonalen Magnesiums die des kubischen Aluminiums weit übertrifft, liegen die Verhältnisse für den Vielkristall gerade umgekehrt. Die zur Dehnung des Vielkristalles aufzuwendenden Spannungen liegen ferner beim Aluminium in der Größenordnung der auch zur Einkristalldehnung notwendigen, beim Magnesium dagegen

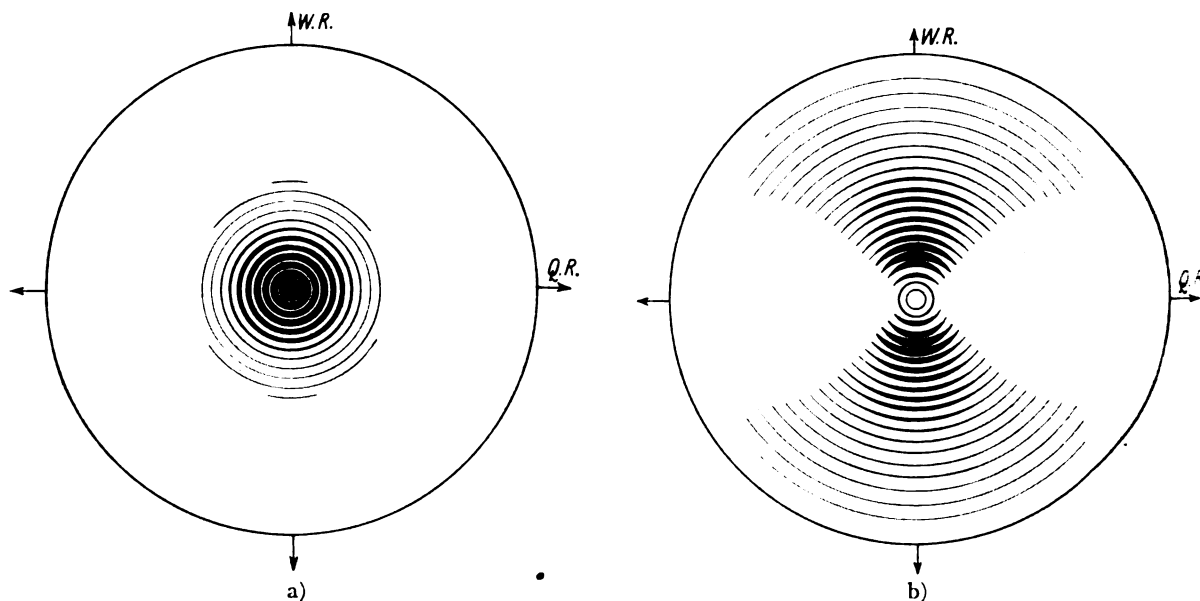


Fig. 10. Walztextur hexagonaler Metalle. a) Magnesium, b) Zink.

weit darüber. Der Grund für dieses Verhalten ist wohl in der Tatsache zu suchen, daß beim hexagonalen Metall im Gegensatz zum kubischen nur eine einzige Translationsfläche vorliegt. Das Korn im Aluminium-Vielkristall kann daher durch Betätigung mehrerer Translationssysteme bei nicht wesentlich erhöhten Spannungen (vgl. oben) der aufgezwungenen, durch die Verwachsung mit den Nachbarkörnern weitgehend beeinflussten Formänderung um vieles leichter nachkommen als das Magnesiumkorn, das sich durch Translation nach seiner einzigen Gleitfläche nur zum Bande dehnen kann. Hier wird die aufgezwungene Formänderung erheblich stärkere Kornverkrümmungen (und auch Verzwillingungen) bedingen, die ihrerseits wieder erschwerend auf die weitere Verformung wirken werden.

Ein Beispiel, das aufzeigt, daß auch der mechanischen Zwillingsbildung erhebliche Bedeutung für die Ausbildung der Deformationstextur zukommen kann, bilden kaltgewalzte Bleche von Magnesium und Zink. Fig. 10 zeigt die an diesen beiden hexagonalen Metallen kürzlich gemeinsam mit G. Wassermann ermittelten Walztexturen. Trotz gleichem Translations-

mechanismus (Basistranslation) weisen die Texturen sehr weitgehende Unterschiede auf, die sich jedoch durch Berücksichtigung der mechanischen Zwillingsbildung voll aufklären ließen.

Auch die physikalische und mechanische Anisotropie technischer Werkstoffe, welche diese zufolge von Gefügeregelungen aufweisen, ist auf Grund der Einkristallversuche verständlich und in vielen Fällen quantitativ deutbar¹⁾.

Die Reihe der Beispiele der Heranziehung von Ergebnissen der Einkristalluntersuchungen für das Verständnis des technischen Werkstoffes soll hier abgebrochen werden. Es sei nur noch betont, daß gerade die weitere physikalische, d. i. letzten Endes atomistische, Durchdringung der hier vorliegenden, komplizierten Probleme mit der Vertiefung unserer Kenntnisse über den festen Körper auch technische Fortschritte erwarten läßt.

1) Besonders klar liegen die Verhältnisse bei gegläutem, eine Rekristallisationstextur aufweisendem Material. Hier ist die kristallographisch bedingte Anisotropie nicht durch die Orientierungsunterschiede weitgehend ausgleichende Verfestigung überlagert wie im kaltverformten Werkstück.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Untersuchungen zur Frage der Trägheit gasgefüllter Photozellen.

Von Fritz Schröter und
Günther Lubszynski.

Der unselbständige, durch Licht steuerbare Entladungsstrom gasgefüllter Photozellen nach Elster und Geitel hat bei gleichbleibender Beleuchtung eine von der Saugspannung E_a und von der Ionisierungsspannung E_i des am leichtesten ionisierbaren Gasbestandteils abhängige Kennlinie von der Form, wie sie in Fig. 1 wieder-

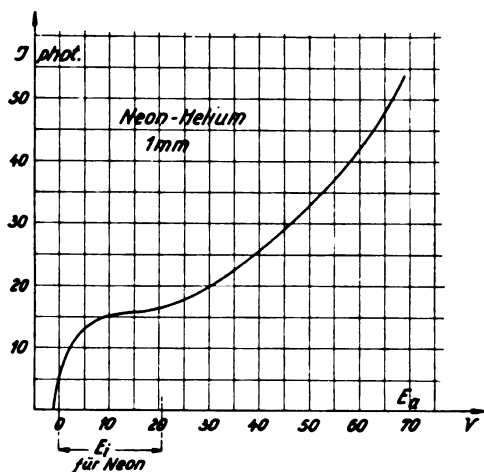


Fig. 1.

gegeben ist. Diese Kurve wurde bei einer Zelle mit hydrierter Kalium-Kathode und Neon-Heilm-Füllung (etwa 30 Proz. He) von etwa 1 mm Druck gemessen¹⁾. Ihr für diese Art von Zellen typischer Verlauf erklärt sich folgendermaßen: In dem Bereich, wo $E_a < E_i$ ist, findet keine Ionisation statt. Die vom Licht ausgelösten Elektronen liefern daher eine Sättigungsstrom-Charakteristik. Für diese gilt an der Kathode das Raumladungsgesetz und bei homogenem Saugfelde ein Abstandsgesetz von der von Rutherford angegebenen Form:

$$I_{\max} = \frac{9u}{32\pi a^3} \cdot E_a^2 \quad (1)$$

(u negative Ionenbeweglichkeit, a Elektrodenabstand).

Unter Zugrundelegung der von G. Hertz²⁾

1) Kurven gleichen Charakters siehe auch bei Herbert E. Ives, The Bell System Techn. Journ. 5, 320—335, 1926, Fig. 4 u. 6.

2) G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. 19, 268 ff., 1917.

definierten „Fortschreitungs geschwindigkeit“ von Elektronen in Edelgasen hat der eine von uns an anderer Stelle¹⁾ einen mit der erwähnten Photozelle bei kleiner Saugspannung physikalisch identischen Entladungsmechanismus betrachtet, für den sich eine der vorstehenden sehr ähnliche Gleichung ergab. In dem Bereich $E_a < E_r < E_i$, wobei E_r das Resonanzpotential bedeutet, gilt für den maximalen Strom folgendes Raumladungsgesetz:

$$I_{\max} = \frac{\lambda}{2\pi a^3} \cdot \sqrt{\frac{2e}{m}} \cdot E_a^{3/2} \quad (2)$$

(λ freie Elektronenweglänge, a Elektrodenabstand, $\frac{e}{m} = \frac{\text{Ladung}}{\text{Masse}}$ des Elektrons.)

Diese Beziehung unterscheidet sich, wie an der genannten Stelle gezeigt wurde, von der Rutherford'schen lediglich durch einen Zahlenfaktor, der aus der verschiedenen Definition der Ionenbeweglichkeit herrührt. Auch die Rutherford'sche Gleichung enthält nämlich, wenn man u durch die Fortschreitungs geschwindigkeit der Elektronen ausdrückt, ein $E_a^{3/2}$ -Gesetz. Man erkennt in beiden Ausdrücken (1) und (2) die Bedeutung des Abstandes zwischen den Elektroden. Auch bei gasgefüllten Photozellen wird im Arbeitsgebiet $E_a \leq E_i$ der Sättigungsstrom mit um so kleineren Saugspannungen erhalten, je geringer die Entfernung zwischen Anode und Kathode ist.

Das in der Kurve nach Fig. 1 oberhalb des Bereichs beginnender Ionisierung einsetzende und bei weiterer Steigerung von E_a immer steilere Wiederansteigen der Stromstärke zeigt, daß sich dem reinen Photoelektronenstrom ein schließlich weit überwiegender Ionisierungsstrom hinzuaddiert. Die Ausnutzung der dadurch bewirkten Verstärkung des primären Photoeffektes ist für technische Zwecke von großer Wichtigkeit, schon aus dem Grunde, weil es besonders bei schwachen Belichtungen der Zelle darauf ankommt, dem Verstärker eine genügend hoch über dem Störspiegel liegende Eingangsamplitude zuzuführen. Eine Grenze ist dieser Möglichkeit nun aber durch zwei Umstände gezogen: 1. Durch die Gefahr des Durchschlagens der selbständigen, durch Licht nicht steuerbaren Glimmentladung (der immer steiler werdende Verlauf des Zellenstromes entspricht den von Townsend und anderen entwickelten quantitativen Vorstellungen

1) F. Schröter, Zeitschr. f. Phys. 15, 322 ff., 1923.

über die Ausbildung der Ionenlawine¹⁾); 2. durch die bei intermittierender Belichtung in Erscheinung tretende Rekombinationsträgheit, die die Benutzung der gasgefüllten Zellen bei hohen Saugspannungen auf verhältnismäßig enge Frequenzgebiete beschränken kann und dadurch für die Zwecke der photoelektrischen Tonerzeugung (Lichtsirene von W. Schaeffer, s. später), der Bildübertragung und des Klangfilms zu der im folgenden behandelten Aufgabenstellung geführt hat.

Bei den genannten optisch-elektrischen Übertragungen hat die experimentelle Erfahrung dazu geführt, E_a etwa 30 bis 40 V tiefer zu wählen als die Glühspannung E_g , bei der die selbständige Entladung einsetzt. In diesem Einstellbereich von E_a kann die Frequenzabhängigkeit der von der Photozelle bei periodisch schwankender Beleuchtung gelieferten Wechselspannung entweder schaltungstechnisch durch die Verstärkercharakteristik kompensiert werden (Klangfilm), oder man führt sie durch Überlagerung einer konstanten Unterbrechungsfrequenz ω des Lichtes, die als Träger der Helligkeitsmodulation $\nu_{\max} \ll \omega$ wirkt, auf geringere relative Änderungen (von $\omega - \nu_{\max}$ bis $\omega + \nu_{\max}$) zurück (rotierende Lochscheibe bei Bildtelegraphie). Bei der Fernsehabtastung liegen aber die Verhältnisse nicht

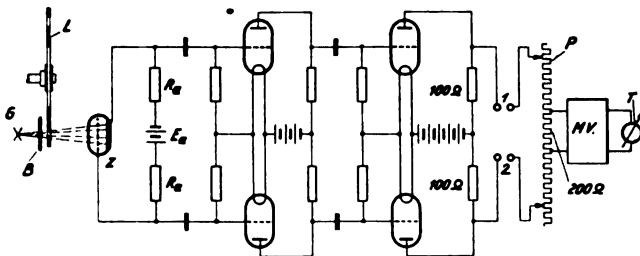


Fig. 2.

so günstig, da 1. die Lochscheibenmethode aus mechanischen Gründen nicht bis zu beliebig hohen Frequenzen durchführbar ist, und 2. die schwachen auf die Photozelle reflektierten Lichtströme zum Heraufsetzen von E_a bis in die Nähe von E_g zwingen, wenn man eine brauchbare Größenordnung des Photostromes erhalten will. Hierbei tritt dann der Rekombinationsverzöger

1) In Photozellen mit Neonfüllung ist es möglich, den nutzbaren Teil der betrachteten Kurve zu strecken: Macht man die Sauganode großflächig und dadurch das Feld sehr homogen, so kann man die Spannung bis zur sogenannten Vorglimmentladung steigern. Diese ist dadurch gekennzeichnet, daß die schnellen Elektronen in der Umgebung der Anode bereits eine hinreichende Ausbeute an ionisierenden Stößen liefern, um hier im Dunkeln eine schwache Lichterscheinung wahrnehmen zu lassen. Man steht an diesem Punkte dicht vor der kritischen Vermehrungszahl, die zum Durchbrechen der selbständigen Strömung führt.

der gebildeten Ionen stark in Erscheinung, und der Übertragungsfaktor weist infolgedessen für die verschiedenen Modulationsfrequenzen der Helligkeit sehr beträchtliche Schwankungen auf. Es besteht daher in der Fernseherentwicklung das vitale Bedürfnis, die im Gasgehalt der Zelle wurzelnde Trägheit herabzumindern.

Die auf dieses Ziel gerichteten, nachstehend berührten Arbeiten des Telefunken-Laboratoriums (F. Michelsen), haben durch die erwähnte lichtelektrische Tonsirene einen neuen Impuls erhalten. Die im folgenden beschriebenen Messungen mit diesem Apparat wurden im Laboratorium der Reichs-Rundfunk-Gesellschaft m. b. H. (Abteilung Betriebstechnik) ausgeführt. Das in Fig. 2 veranschaulichte Gerät dient zur raschen und bequemen Messung der Frequenzcharakteristik von Verstärker- und Übertrageranordnungen in der Kabel-, Telefonie- und Rundfunktechnik, und zwar im Bereich 50 Hz bis 10 000 Hz. Es liefert die Meßwechselspannung durch sinusförmig verlaufende Belichtung einer Edelgasphotozelle Z mit Hilfe einer Lochscheibe L von bekannter Drehzahl. Bei Konstanzhaltung der Saugspannung E_g und der Fadentemperatur der Glühlampe G und bei Voraussetzung gleichbleibender Empfindlichkeit der Zelle ist die dem Verstärker zugeführte Wechselspannung $\mathcal{E}$, von der Frequenz des Hell-Dunkel-Zyklus unabhängig. Sie wird durch einen zwischen $\nu = 50$ Hz und $\nu = 10\,000$ Hz gleichmäßig übertragenden Widerstandsverstärker in Symmetrieschaltung auf die benötigte Amplitude verstärkt. $2 \cdot R_a$ stellt den Wirkwiderstand der Kopplung des Photozellenkreises mit den im Gegentakt arbeitenden Gittern der ersten Röhrenstufe dar, auf die über die Reihenkondensatoren nur die Wechselspannung gelangt. Der gewählte Wert $R_a = 20\,000 \Omega$ ist so klein, daß der dazu parallelliegende Blind-

widerstand $\frac{1}{2\pi\nu C_r}$ der Photozellen- und Leitungskapazität sich in dem resultierenden Widerstand bis zu 10 000 Hz herauf kaum bemerkbar macht (der Abfall der Ausgangsspannung betrug bei der Eichung des Verstärkers zwischen 50 Hz und 10 000 Hz nur 3 Proz.).

Mißt man mit einer solchen Anordnung den bei Variation der Belichtungsfrequenz der Photozelle zwischen 50 Hz und 10 000 Hz auftretenden Spannungsverlauf am Ausgangswiderstand des Verstärkers in Abhängigkeit von der Saugspannung E_a als Parameter, so zeigt sich bei Steigerung von E_a über etwa 12 V ein Absinken der Amplitude mit wachsender Lochscheibendrehzahl, dessen prozentualer Betrag mit E_a ständig zunimmt. Für diese Untersuchungen wurde an die Klemmen 1, 2 in Fig. 2 über das Potentiometer P der von der Frequenz unab-

hängige Meßverstärker MV angeschlossen. Von P war zu diesem Zweck der konstante Widerstandsbetrag $200\ \Omega$ abgegriffen, dessen regelbarer Spannungsabfall auf MV einwirkte. Die Ausgangsspannung von MV wurde mit einem gleichfalls frequenzunabhängigen Weston-Thermovoltmeter T (Meßbereich 0 bis 1 V) ermittelt; die Gesamtverstärkung des Photostromes konnte dabei mit Hilfe des Potentiometers P passend verändert werden.

In den als Fig. 3 bis 7 wiedergegebenen Kurven wurde als Abszisse E_a und als Ordinate die

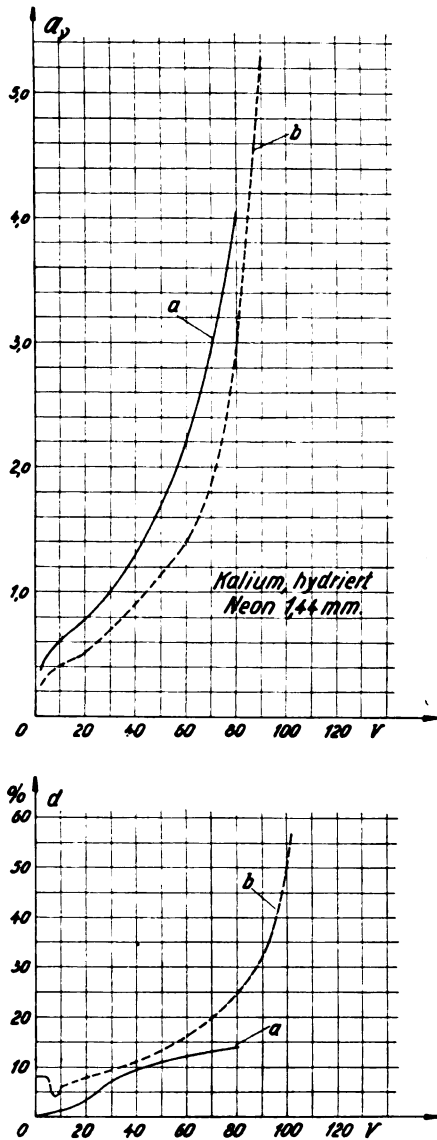


Fig. 3.

Wechselspannung $\mathfrak{A}_v$ am Ausgang des Meßverstärkers aufgetragen. Da sich bei den untersuchten Zellen zwischen 50 Hz und 500 Hz in

keinem Falle ein Unterschied zeigte, wurde die Empfindlichkeit $\mathfrak{A}_v$ stets bei $\nu = 500$ Hz ermittelt und derjenigen bei 50 Hz gleichgesetzt.

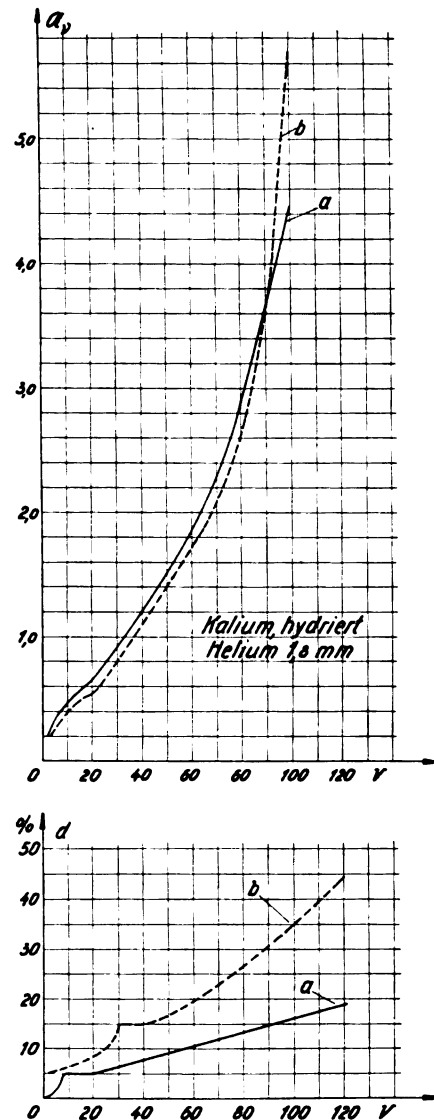


Fig. 4.

Die Einheit von $\mathfrak{A}_v$ entspricht ungefähr $2 \cdot 10^{-4}$ V an dem Belastungswiderstand $2 R_a = 40\,000\ \Omega$ der Photozelle, d. h. einem effektiven Wechselstrom von etwa $5 \cdot 10^{-9}$ A. Ferner ist in den gleichen Figuren über E_a der prozentuale Abfall d von $\mathfrak{A}_v$ zwischen den Belichtungsfrequenzen $\nu_1 = 500$ Hz und $\nu_2 = 10\,000$ Hz aufgetragen. Es ist also

$$d = 100 \cdot \frac{\mathfrak{A}_{v,1} - \mathfrak{A}_{v,2}}{\mathfrak{A}_{v,1}}$$

Die Messung ging so vor sich, daß die Saugspannung E_a von kleinen Werten beginnend bis

zur Glimmspannung E_g erhöht wurde. Die mit a bezeichneten Kurven sind vor, die mit b bezeichneten nach dem Durchbruch der Glimmentladung aufgenommen. Durch deren Einfluß sank E_g bei allen Zellen mehr oder weniger ab. Auf besondere Verhältnisse, die sich hierbei ergaben, kommen wir zurück.

Untersucht man nach diesem Verfahren die Frequenzabhängigkeit der von den Photozellen gelieferten Wechselfspannung bei variablem E_a , so zeigt sich ein charakteristischer Einfluß der

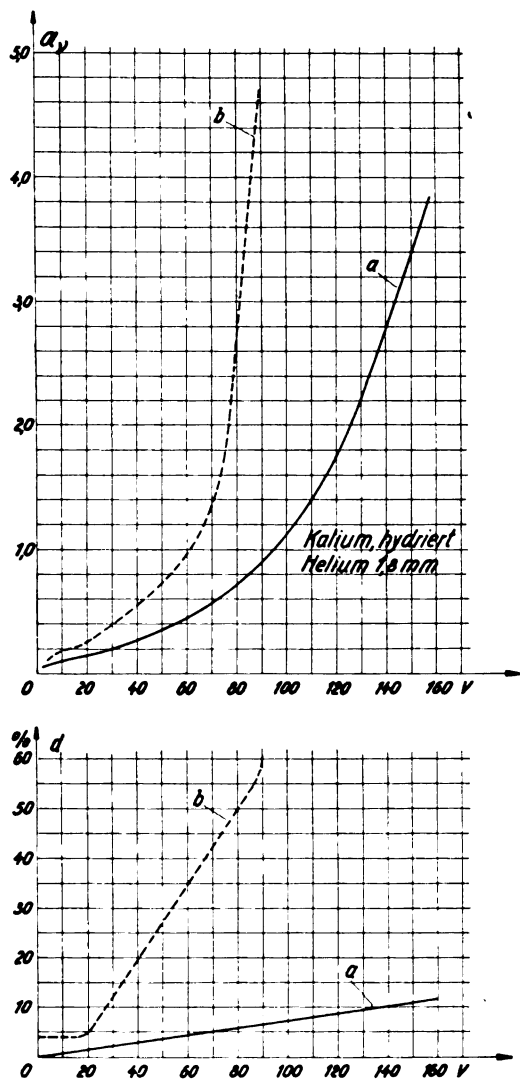


Fig. 5.

Natur des Füllgases. Die in der Fig. 3 dargestellte Kurve bezieht sich auf Neon von 1,44 mm Druck, diejenige in Fig. 4 und 5 auf Helium von 1,8 mm Druck. Als photoaktive Schicht diente hydriertes Kalium. Man ersieht aus beiden Kurven ein bedeutendes Anwachsen von d mit E_a .

Diese Eigenschaft erwies sich bei der Anwendung der Schäfferschen Lichtsirene für exakte Messungen in den oberen Frequenzbereichen als sehr störend. Es lag nahe, sie mit gewissen, bei Fernsehversuchen an Zellen gleicher Art gemachten Beobachtungen, insbesondere mit der Unschärfe der Übergänge von Hell zu Dunkel im Bilde, in Verbindung zu bringen. Die gemeinsame Ursache wurde in der bei Neon und Helium besonders ausgeprägten Rekombinationsträgheit vermutet, die vielleicht zum Teil auf den bekannten metastabilen Zuständen der angeregten Atome beruht. Solche Zustände wurden von Kannenstine¹⁾ beschrieben und später eingehend von anderer Seite²⁾ untersucht. In Helium sind nach dem Durchgang von 20 V-Elektronen angeregte Atome bis zu 0,0025 s Lebensdauer nachweisbar, und man hat mit ihrem Vorhandensein die Möglichkeit erklären wollen, den von einer Glühkathode ausgehenden Lichtbogen auch bei „absoluter Reinheit“ des Heliums durch Spannungen aufrecht zu erhalten, welche die Ionisierungsspannung unterschreiten (ratenweise erfolgende Ionisierung). Auf die Photozelle angewandt, führen diese Betrachtungen und Erkenntnisse zu folgender Vorstellung:

Von einem stationären Zustande der Belichtung und des Photostromes ausgehend, werde die Zelle plötzlich verdunkelt, während das elektrische Feld zwischen ihren Elektroden weiterbesteht. In diesem Augenblick sind freie Ladungen und langlebige angeregte Atome in der Edelgasfüllung verteilt. Solche metastabilen Gebilde können nun in zweierlei Weise beim Abklingvorgange des Photostromes mitwirken:

1. Die auf die Sauganode zueilenden Elektronen können durch Zusammenstoß mit diesen bereits sehr energiereichen Teilchen neue Ionen bilden.

2. Bei Vorhandensein von Fremdgasspuren, deren Ionisierungsspannung E_i die Anregungsspannung E_{met} der metastabilen Edelgasatome unterschreitet, kann gleichfalls neue Ionisation entstehen.

Beide Effekte wirken der Rekombination entgegen und müssen sich daher als Trägheitserscheinung äußern; die Abnahme des Zellenstromes muß hinter der Verdunkelung nacheilen. Bei höheren Belichtungsfrequenzen wird die Einstellung auf den statischen Dunkelwert schließ-

1) Astrophys. Journ. **55**, 355, 1922.

2) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. **76**, 124—144, 1925; Physik. Zeitschr. **26**, 687—689, 1925; K. W. Meißner u. W. Graffunder, Ann. d. Phys. **84**, 1009—1046, 1927; H. B. Dorgelo, Wis.-en Natuurk. Tijdschr. **3**, 65—68, 1926; H. B. Dorgelo und T. P. K. Washington, Proc. Amsterdam, **30**, 33—46, 1927; F. Frerichs, Ann. d. Phys. **85**, 302, 1928.

lich überhaupt nicht mehr erreicht: Die Wechselstromkomponente des Photostromes fällt ab. Der quantitative Verlauf dieses Phänomens wird erheblich davon abhängen, in welchem Umfange die beschriebenen beiden Möglichkeiten zur Neubildung von Ladungsträgern vorhanden sind.

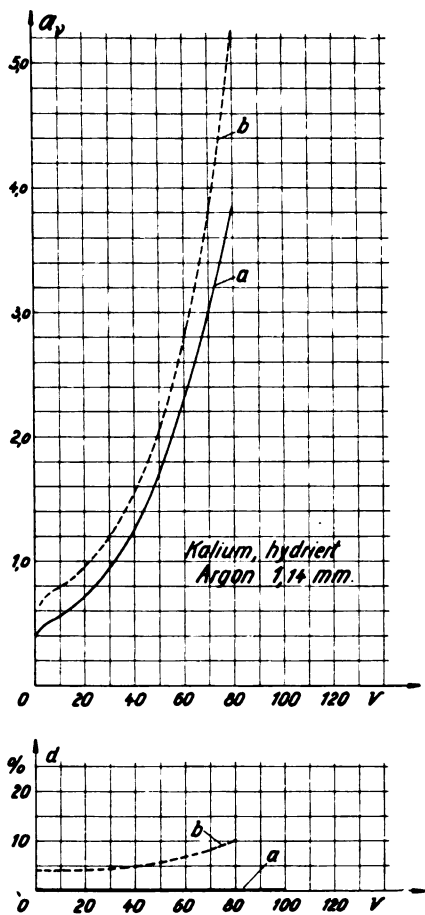


Fig. 6.

An der resultierenden Verlangsamung des Stromabfalls dürfte auch die Befreiung von neuen Elektronen aus der Photokathode durch aufprallende positive Ionen erheblich mitwirken.

Das Bestehen metastabiler Atome ist für angeregte Edelgase besonders charakteristisch (K. W. Meißner, H. B. Dorgelo, l. c.). Außer in Helium treten auch in Neon und Argon überraschend langlebige Gebilde auf. Die nachstehende Tabelle enthält die Ionisierungs- und Anregungsspannungen E_i bzw. E_{met} dieser Gase in Gegenüberstellung mit der Ionisierungsspannung gewisser in Betracht kommender Verunreinigungen. Die Metastabilität der durch Elektronenstoß gebildeten, energiespeichernden Atomzustände ist die Ursache sowohl der starken optischen Absorption in angeregten Gasen als

Tabelle I.

Gasart	E_i (Volt)	E_{met} (Volt)
Helium	24,5	19,8 und 20,5
Neon	21,5	16,5 und 16,6
Argon	15,4	11,5 und 11,7
Wasserstoff . . .	16,1	—
Stickstoff	16—16,6	—

auch elektrischer Veränderungen, wie sie z. B hinsichtlich des Minimumpotentials von Penning¹⁾ untersucht wurden. Nach Penning geht in reinem Neon ein metastabiles Atom erst nach

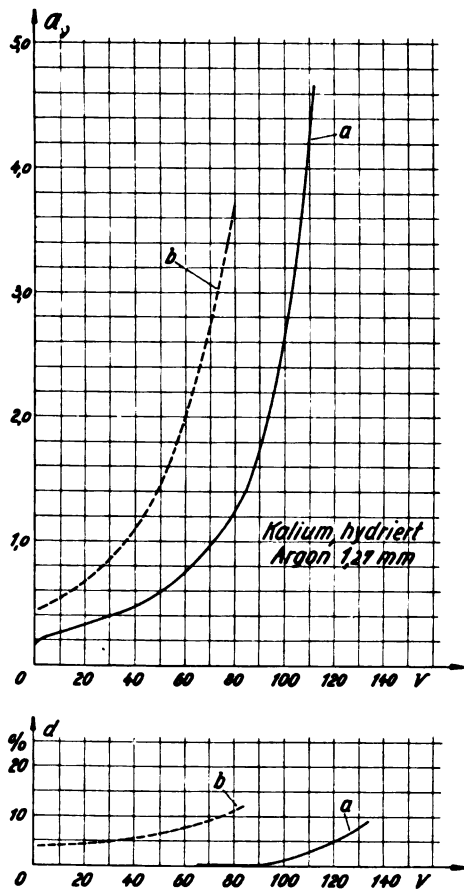


Fig. 7.

$\sim 10^5$ Zusammenstößen zugrunde. Der s_5 -Zustand hat bei Zimmertemperatur eine maximale Dauer von $\sim 0,004$ s in Neon und sogar von $\sim 0,013$ s in Argon (0,2 mm Hg-Druck).

1) F. M. Penning, Physica 7, 321—324, 1927. Penning hat bei den Edelgasen die Herabsetzung der Zündspannung einer Glimmentladung durch kleine Zusätze eines fremden Gases auf metastabile Atome des Hauptgases zurückgeführt. Der Effekt tritt immer dann ein, wenn der in Volt gemessene Energieinhalt des metastabilen Zustandes größer ist als die Ionisierungsspannung der Beimengung.

Man könnte hiernach bei argongefüllten Photozellen die gleichen Erscheinungen erwarten wie bei den anderen Edelgasen, deren Trägheit gegenüber intermittierender Belichtung die Kurven in Fig. 4 und 5 darstellen. Indessen besteht folgender prinzipielle Unterschied:

In den angeführten Veröffentlichungen von Meißner und von Dorgelo sowie von deren Mitarbeitern ist zum Ausdruck gekommen, daß Argon in Gegenwart geringer Verunreinigungen sich ganz anders verhält, als in dem schwer erziel- und erhaltbaren Zustande größter Reinheit. Spuren unedler Gase, insbesondere von Wasserstoff, üben bereits einen starken Einfluß auf seine optische Absorption aus. Offenbar gehen die metastabilen Atome in Gegenwart solcher Beimengungen durch „Stöße zweiter Art“ beschleunigt zugrunde. Im Falle der Photozelle, die bei Hydrierung des Alkalimetalls stets freien Wasserstoff enthält, würden also die nach Unterbrechung der Belichtung zur Sauganode wandernden Elektronen nur wenig energiereiche, ionisierbare Gasteilchen treffen. Eine zweite fundamentale Verschiedenheit von Neon sowie Helium besteht aber bei Voraussetzung fremder Gasspuren (von denen Bruchteile von 1 Tausendstel genügen) darin, daß der Energieinhalt des metastabilen Argons nicht ausreicht, um jene Fremdatome zu ionisieren und daraus neue Entladungsträger zu bilden (vgl. die Tabelle). Das Zusammenwirken beider vorstehenden Erscheinungen, rasche Zerstörung der langlebigen Energiespeicher und zu geringes Energieniveau derselben, ließ also trotz nachweislicher Metastabilität des durch 11,5 V- und 11,7 V-Elektronen

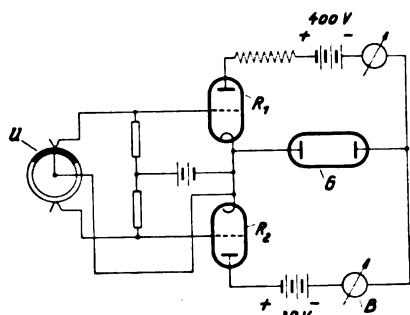


Fig. 8.

angeregten Argons ein merklich trägheitsfreieres Verhalten der mit diesem Edelgas gefüllten Photozellen im Vergleich zu solchen mit Neon und Helium voraussehen.

Zur Untersuchung der einschlägigen Verhältnisse hat W. Ilberg im Telefunken-Laboratorium den Abklingverlauf in Versuchsröhren mit entsprechenden Füllungen (*He*, *Ne*, *Ar*, *H₂*) gemessen. Die Anordnung ist in Fig. 8 schema-

tisch dargestellt. Die von Ilberg benutzten Entladungsgefäße *G* sind, da es hierbei nicht auf den Photoeffekt ankam, der Einfachheit halber mit zwei planparallelen Eisenblechelektroden von einigen Millimeter Abstand versehen. Die Gasstrecke wird zuerst kurzzeitig in Form eines leuchtenden Glimmstromes ionisiert. Sodann wird, nach einer willkürlich einstellbaren Unterbrechung der äußeren E.M.K., ein schwaches Saugfeld an sie angelegt, dessen Potentialdifferenz weit unter der zur selbständigen Entladung notwendigen Größe liegt. Die Umschaltung und die Regelung der feldfreien Abklingzeit erfolgen durch zwei abwechselnd an ihren Gittern entriegelte und verriegelte Elektronenröhren *R₁*, *R₂*, deren Durchlaßbeginn und -ende von einem rotierenden Kontaktmacher *U* bekannter Drehzahl gesteuert werden. Durch Variation des Intervalls zwischen Löschung des Glimmstromes und Einwirkung der Absaugspannung erhält man den zeitlichen Leitfähigkeitsverlauf unmittelbar aus der Ablesung des ballistischen Galvanometers *B*, das entsprechend der jeweiligen Restionisation in der Zelle *G* ausschlägt.

Mit einer solchen Anordnung wurden bei Einführung von Helium, Neon und Neon-Helium-Gemisch (Vol. 3 : 1) die Kurven nach Fig. 9 ermittelt. Sie lassen eine beträchtliche Abklingdauer der Leitfähigkeit in diesen Edelgasen erkennen. In Argon und Wasserstoff da-

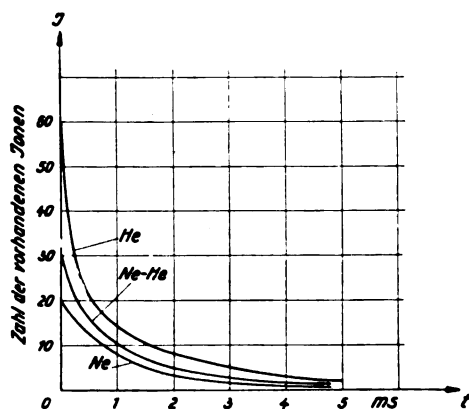


Fig. 9.

gegen war mit der gleichen niedrigen Saugspannung von 30 V keine Spur einer meßbaren Abklingzeit zu bemerken! Nur bei ganz starken, bis nahe zum Durchbruch gesteigerten Feldern wurde die Andeutung eines scheinbar exponentiellen, aber immer noch sehr raschen Abfalls sichtbar. Man kann hieraus folgende Schlüsse ziehen:

1. Die beobachteten Kurven stellen nicht

etwa die eigentliche Rekombination, d. h. die Wiedervereinigung der freien Ladungen dar; es wäre anderenfalls unverständlich, warum Neon und Helium einerseits, Argon andererseits in bezug auf diesen Vorgang so bedeutende Unterschiede zeigen sollten.

2. Die eigentliche Rekombination erfolgt praktisch momentan und entgeht hier der Beobachtung (Fall des Argons und des Wasserstoffs).

3. Die metastabilen Atome des Heliums und des Neons können noch nach beträchtlichen Ausschalt dauern neue Ionen eines in Spuren anwesenden Fremdgases bilden und dadurch Leitfähigkeit hervorrufen, die sich durch ionisierende Elektronenstöße vermehrt.

4. In Argon reicht die Energie der metastabilen Atome zur Ionisation der Beimengungen nicht aus; sie werden überdies durch die fremden Gasspuren äußerst rasch zerstört.

5. In Wasserstoff fehlen solche metastabilen Zustände überhaupt.

6. Argon und Wasserstoff zeigen daher bei der Ilbergschen Messung keine merkliche Abklingträgheit.

Nach unseren Untersuchungen unterscheiden sich Photozellen, deren ursprünglich reine Argonbeschickung infolge des endlichen Dissoziationsdruckes der Alkalimetallhydride mit Wasserstoff vermischt ist, nicht merklich von solchen mit vorherigem Zusatz einiger Hundertstel Wasserstoff. Offenbar wird dieses Gas sehr rasch vom Metall bis zum Gleichgewichtsdruck gebunden. Beide Arten von Zellen zeigen übereinstimmend das in den Fig. 6 und 7 dargestellte günstige Verhalten. Wie man sieht, ist in bezug auf die Trägheitsverminderung gegenüber den Kurven nach Fig. 4 und 5 ein bedeutender Fortschritt erzielt. Der Anstieg des Quotienten d bleibt bis zu 10 000 Hz innerhalb zulässiger Grenzen. Dadurch ist die von der Schäfferschen Lichtsirene gestellte Anforderung erfüllt und dieses Gerät dank der Argon-Photozelle zu einem einwandfreien quantitativen Meßgerät geworden. Auch bei Fernsehversuchen hat dieser Zellentypus sich bewährt. Der optimale Druck liegt in der Nähe des sog. „Wendepunktes“, bei welchem der vom gleichen Lichtstrom ausgelöste Photostrom ein Maximum hat und die Verdünnung der Gasteilchen schon hinreicht, um die Glimmspannung genügend hoch zu halten ($p < 1$ mm).

Im weiteren Verfolg unserer Versuche erschien es interessant, auch mit reinem Wasserstoff als Füllgas zu arbeiten. Messungen von W. Ilberg haben dargetan, daß Glimmlichtschwingungen, z. B. in der bekannten, aus Widerstand, Kapazität und Entladungsstrecke gebildeten Kippschaltung, bei Neon und Helium nur bis zu etwa 3000 Hz hinauf herzustellen sind,

während eine äquivalente Anordnung mit Wasserstoff 80 000 Hz lieferte¹⁾. Um den Wasserstoff in der Photozelle trotz der Gegenwart des absorbierenden Kaliums auf seinem Anfangsdruck zu erhalten, hat der eine von uns in Gemeinschaft mit F. Michelssen den Kunstgriff angewandt, das Kathodenmetall mit dem Gase bei geeigneter Temperatur zu sättigen. Die Entwicklung dieser Zellen ist zwar noch nicht abgeschlossen, doch haben sie ihre Vorzüge bei Fernsehversuchen mit Rasterpunktzahlen bis zu 70 000/s bereits bewiesen. Selbst bei einer Saugspannung von 250 V (bei $E_g = 260$ V) bleibt der Amplitudenabfall mit wachsender Periodenzahl der Belichtung vergleichsweise sehr gering. Im Reichspostzentralamt vorgenommene Versuche haben dieses Ergebnis bestätigt²⁾.

Bei der weiter vorn erwähnten Abnahme der Glimmspannung E_g nach dem Durchbruch der selbständigen Entladung durch die Zelle können Veränderungen sowohl der hydrierten Kaliumoberfläche als auch der Gasfüllung mitwirken. Der Einfluß von Gasionen auf die Alkalimetallschicht ist von H. Rosenberg untersucht worden³⁾. Er führt gewisse langsame Ermüdungserscheinungen, die in der Nähe der Glimmspannung auftreten, auf positiv geladene, an der Hydridoberfläche haftende Gasschichten zurück. Mit der hier behandelten Trägheit als Funktion von E_g bei rasch intermittierender Belichtung haben diese Erscheinungen nichts zu tun. Auch die Beeinflussung der Zellenempfindlichkeit dürfte bei unseren Untersuchungen nicht auf der gleichen Ursache beruhen wie bei den Rosenbergschen Beobachtungen, da im Falle der Fig. 3 und 4 eine Abnahme, bei 5, 6 und 7 dagegen eine Zunahme der Empfindlichkeit nach dem Glimmen gemessen wurde (Kurve b). E_g zeigte die in der nachstehenden Tabelle angegebene Verminderung:

Tabelle II.

Zelle (Gasfüllung)	Glimmspannung E_g in Volt	
	a vor dem Glimmen	b nach dem Glimmen
1. Neon . .	148	107
2. Helium .	200	142
3. Helium .	200	100
4. Argon . .	130	127
5. Argon . .	140	130

1) Bei Argon versagte dieses Experiment aus Gründen, die nichts mit den Anregungszuständen zu tun haben, sondern mit der ungünstigen Form der Strom-Spannungskennlinie zusammenhängen.

2) F. Kirschstein, Zeitschr. „Fernsehen“ 1, 145—152, 1930 (Nr. 4). Fig. 9.

3) Zeitschr. f. Phys. 7, 18, 1921.

Man ersieht daraus, daß der Einfluß bei Argon sehr klein, bei Neon und Helium dagegen beträchtlich ist. Dies läßt den Schluß zu, daß neben gewissen, noch ungeklärten Veränderungen der Hydridschicht auch solche in der Gasfüllung selbst mitwirken. Durch den thermischen Einfluß des kathodischen Glimmlichtes wird vermutlich etwas mehr Wasserstoff aus seiner Alkalimetallverbindung frei (er kann später durch längeren normalen Stromdurchgang wieder gebunden werden). Diese Konzentrationserhöhung des Wasserstoffs könnte in Neon und Helium die typische, von Penning (l. c.) aufgeklärte Erniedrigung des Zündpotentials hervorbringen. In Argon ist dieser Einfluß nicht vorhanden, und tatsächlich ist ja nach vorstehender Tabelle die Verringerung der Glimmspannung bei den argonhaltigen Zellen viel weniger ausgesprochen. Sie könnte ihrer Größe nach mit Veränderungen an der Oberfläche des Alkalimetalls erklärt werden. Es wäre z. B. denkbar, daß an den Stellen, wo nach Abgabe von Wasserstoff fein verteiltes Kalium zurückbleibt, die Ablösungsarbeit der Elektronen merklich herabgesetzt ist.

Ferner ist nach dem Glimmen bei allen Zellen zu beobachten, daß selbst bei den untersten Werten von E_a der Abfall d nicht auf Null zurückgeht. In der Annahme, daß eine Kapazitätsänderung vorliegen könne, wurde der Belastungswiderstand von 40 000 Ω verkleinert, wobei d sich in der Tat verminderte. Das Glimmen scheint also wirklich die Zellenkapazität zu vergrößern. Als Erklärungsmöglichkeit kommt in Anlehnung an die Auffassung von Rosenberg die Bildung langlebiger elektrischer Doppelschichten in Betracht. Bei der neongefüllten Zelle, deren Verhalten Fig. 3 wiedergibt, zeigte sich ein merkwürdiger Abfall von d bei $E_a \sim 8$ V. Er konnte mehrmals reproduziert werden. In diesem Bereich sind Änderungen der Anregungsverhältnisse im Gase undenkbar. Vielleicht handelt es sich auch hier um den schwer zu analysierenden Einfluß mehr oder weniger unbeständiger Doppelschichten.

(Eingegangen 16. Juli 1930.)

Herabminderung des störenden Einflusses der Heizspannung an den Enden einer Glühkathode durch eine Gegenelektrode mit überlagertem Spannungsgefälle¹⁾.

Von Günther Mönch.

Zusammenfassung: Der störende Einfluß des Spannungsabfalles an einer Glühkathode (Herabsetzung der Röhrensteilheit bzw. Vergrößerung des Geschwindigkeitsbereiches der Glühlektronen) kann dadurch vermindert werden, daß auf der Gegenelektrode (Anode oder Gitter) ein gleich großer Spannungsabfall aufrecht erhalten wird.

Das Spannungsgefälle längs einer Glühkathode bewirkt, daß die Geschwindigkeiten, mit der die Elektronen die Anode erreichen, vom Ort des Austrittes aus dem Glühfaden abhängen. Bei einem Spannungsabfall am Glühfaden von $+E$ auf 0 Volt und einer Anodenspannung von $+V$ Volt (bezogen auf das negative Glühfadenende) erreicht ein am negativen Ende des Glühfadens mit der Geschwindigkeit Null austretendes Elektron die Anode mit der Geschwindigkeit V Volt, ein entsprechendes Elektron vom positiven Ende des Glühfadens mit der Geschwindigkeit $V-E$ Volt.

Infolge der Glühfadenspannung wird bei einem Elektronenrohr mit fester Anodenspannung die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen größer und der Verstärkungsgrad (Steilheit) der Röhre geringer; oder anders ausgedrückt: die Anodenspannung-Anodenstrom-Kurve und Gitterspannung-Anodenstrom-Kurve sind weniger steil (Anodenstrom als Ordinate) als die mit Glühkathoden ohne Spannungsabfall wie z. B. Oxydfleckkathoden.

Während bisher die Verkleinerung der Geschwindigkeitsverteilung und Vergrößerung der Steilheit durch geeignete Konstruktion der Kathoden erreicht wurde (indirekte Heizung, Beschränkung der Heizstrecke), so wird hier versucht, den störenden Einfluß eines beliebig großen Spannungsabfalles der Glühkathode durch geeignete Konstruktion der Gegenelektroden (Anode oder Gitter) herabzusetzen.

Die Gegenelektrode.

Zu diesem Zweck wird zwischen den Enden der Gegenelektrode ein Spannungsabfall gleicher Größe wie an der Glühkathode aufrecht erhalten. Damit der dazu nötige Strom möglichst gering wird, ist es notwendig, daß die Elektrode einen hinreichend hohen Widerstand besitzt. Sie kann z. B. die Form einer Drahtspirale von der Länge des Glühfadens haben. Legt man an eine derartige Elektrode außer der Hilfsspannung eine die Elektronen beschleunigende Spannung, so durch-

¹⁾ Die Gegenelektrode wurde als D.R.P. angemeldet.

fallen die sich senkrecht vom Glühfaden zur Elektrode bewegend Elektronen jetzt für alle Stellen des Glühfadens die gleiche Spannung.

Störende Einflüsse.

1. Die Richtungsverteilung.

Tatsächlich gehen aber nicht alle Elektronen auf dem kürzesten Weg zur Anode. Die Elektronen besitzen vielmehr bei ihrem Austritt aus dem Glühfaden außer der Geschwindigkeits- auch eine Richtungsverteilung. Die Richtungsverteilung stört bei einer gewöhnlichen Gegenelektrode nicht, denn wenn ein Elektron erst einmal die Glühkathode verlassen hat, so ist die bis zur Anode durchfallene Spannung unabhängig vom Weg, auf dem es zur Anode gelangt. Bei einer Gegenelektrode mit überlagerter Hilfsspannung stört diese Richtungsverteilung, da ein Elektron, dessen Austrittsrichtung eine Komponente parallel zum Glühfaden hat, nicht zu dem seinem Ausgangspunkt entsprechenden Ort der Gegenelektrode gelangt.

Eine Rechnung soll die Größe der störenden Wirkung der Richtungsverteilung zeigen.

Die Richtungsverteilung ist nach der von Richardson auf Grund klassisch-statistischer Vorstellungen aufgestellten und für plattenförmige Elektroden experimentell geprüften Beziehung

$$i = i_0 \cdot 10^{-\frac{V n e x^2}{9,2 R T x^2}}$$

gegeben¹⁾. i_0 ist hierin der Strom, der von dem Punkt $z = 0$ ($z =$ Koordinate in Richtung der Glühkathode) der Glühkathode zu einem ihm auf der Anode gegenüberliegenden Flächenelement ($z = 0$) fließt. Für alle Flächenelemente auf der Anode, die sich parallel zur Glühkathode aneinanderreihen und durch Angabe von z bestimmt sind,

ist der Strom i durch die absolute Temperatur T der Glühkathode, den Abstand x der Anode von der Kathode und die die Elektronen beschleunigende

Spannung V (E.M.E.) gegeben.

$$n = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$e = 1,59 \cdot 10^{-29} \text{ (E.M.E.)}$$

$$R = 3,7 \cdot 10^3 \text{ erg grad}^{-1} \text{ cm}^{-3}$$

Aus Fig. 1 ist die Abhängigkeit des Stromverhältnisses $\frac{i}{i_0}$ mit zunehmender Entfernung von dem Flächenelement $z = 0$ auf der Anode für verschiedene T , V und allgemein festgehaltenes

1) O. W. Richardson, Phil. Mag. 16, 899, 1908. Die Benennungen x und z der Koordinatenrichtungen sind hier gegenüber der Originalarbeit miteinander vertauscht worden.

$x = 0,3 \text{ cm}$ zu ersehen. Der Halbwert des Stromverhältnisses ist selbst bei nur 1 Volt Anodenspannung und $0,3 \text{ cm}$ Abstand der Anode von der Kathode schon für die Entfernung $z = 0,25 \text{ cm}$ erreicht. Bei den normal verwendeten höheren Spannungen ist diese Strecke wesentlich kleiner.

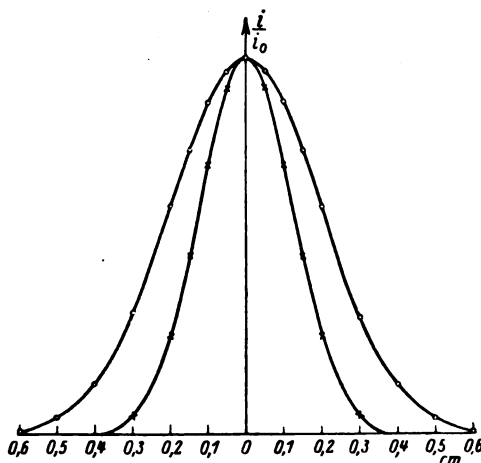


Fig. 1. Der von einer punktförmigen Glühkathode zu den verschiedenen Stellen der Anode fließende Strom.

i : Strom zu einem Flächenelement der Anode, das von dem der Elektronen emittierenden Stelle senkrecht gegenüberliegenden Punkt der Anode um z -cm entfernt ist.

i_0 : Strom zu dem der emittierenden Stelle gegenüberliegenden Flächenelement der Anode.

Für Kurve 0 ist: $T = 2000^\circ \text{ abs.}$, $V = 1 \text{ Volt}$, $x = 0,3 \text{ cm}$

Für Kurve x ist: $T = 1500^\circ \text{ abs.}$, $V = 2 \text{ Volt}$, $x = 0,3 \text{ cm}$

V : Voltgeschwindigkeit der Elektronen,
 x : Abstand der Anode von der Kathode.

Da $z = 0,25 \text{ cm}$ ungefähr gleich dem zehnten Teil von der üblichen Länge der Elektroden ist, kann der Einfluß der verschiedenen Austrittsrichtungen zwar die Wirkung einer Elektrode mit überlagertem Spannungsgefälle grundsätzlich herabsetzen, aber nicht aufheben.

2. Das elektrische Feld in der Glühfadenrichtung.

Durch den Spannungsabfall an der Kathode und Anode entsteht ein elektrisches Feld in der Glühfadenrichtung, das die Elektronen in Bahnen zwingt, die zum positiven Anodenende hin gekrümmt sind. Die Wegstrecke des Elektrons wird dadurch vergrößert und der unter 1 besprochene störende Einfluß der Richtungsverteilung der Elektronen verstärkt. Dieses „Ansteigen“ der Elektronen im Glühfaden-Gitter-Raum trägt außer der scheinbaren Vergrößerung des Elektrodenabstandes nur dann nicht zur „Verflachung“ der Geschwindigkeitsverteilungskurve bei, wenn

man die Anode am Ende der positiven Spannung über den Glühfaden hinaus verlängert, so daß die am positiven Ende des Glühfadens austretenden Elektronen wie die an den übrigen Stellen austretenden die gleiche Strecke „steigen“ können.

Um die Größe dieser Verlängerung über das Glühdrahtende hinaus ungefähr zu erkennen, soll eine Abschätzung für die „Steighöhe“ der Elektronen gegeben werden.

Wir müssen uns dabei mit dem Fall begnügen, daß die Raumladung zu vernachlässigen ist, also gerade mit einer Annahme, wie sie für technische Anwendungen (Verstärker oder Gleichrichter) nicht in Frage kommt.

Ist die Raumladung Null, so gilt die Laplacesche Gleichung

$$\Delta \varphi = 0.$$

In Zylinderkoordinaten ist:

$$\Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + r \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right] = 0,$$

wenn keine Abhängigkeit des Potentials von der dritten Koordinate z vorliegt, d. h. $\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0$ ist.

Die Potentialverteilung zwischen den als unendlich lang angenommenen Elektroden ist:

$$\varphi = I' \cdot \frac{\log \frac{r}{r_K}}{\log \frac{r_A}{r_K}} + \frac{E}{l} \cdot z$$

- 0 bis E : Spannungsabfall am Glühfaden
- l : Länge des Glühfadens
- I' bis $V + E$: Spannungsabfall an der Anode
- r_A : Radius der Anode
- r_K : Radius der Kathode
- r : laufende Koordinate senkrecht zum Glühfaden
- z : laufende Koordinate in der Glühfadenrichtung.

φ genügt der Laplaceschen Gleichung und den Grenzbedingungen:

$$\begin{aligned} \varphi &= 0 && \text{für } z = 0 \text{ und } r = r_K \\ \varphi &= I' && \text{„ } z = 0 \text{ „ } r = r_A \\ \varphi &= E && \text{„ } z = l \text{ „ } r = r_K \\ \varphi &= I' + E && \text{„ } z = l \text{ „ } r = r_A. \end{aligned}$$

Nach Aufstellung der Bewegungsgleichung für die Komponenten $m \frac{d^2 r}{dt^2}$ und $m \frac{d^2 z}{dt^2}$, zweifacher Integration und Elimination von t ergibt sich die Bahnkurve $z = f(r)$ eines Elektrons zwischen den Elektroden; dabei sei, wenn $t = 0$ ist, $z = 0$, und für $r = r_K$ werde $\frac{dz}{dt} = 0$ und $\frac{dr}{dt} = 0$.

Es ist:

$$z = \frac{E}{2lV} \left[\int \frac{dr}{\log \frac{r}{r_K}} \right]^2 \cdot \log \frac{r_A}{r_K}.$$

Nach Einführung der Veränderlichen $u^2 = \log \frac{r}{r_K}$ ist der Integrand in eine Potenzreihe entwickelbar, die gliedweise integrierbar ist. Bei genügend hoher Gliedzahl wurde sie abgebrochen.

Für die Maße, wie sie für die untersuchte Anordnung benutzt wurden ($r_K = 0,0025$ cm; $r_A = 0,3$ cm; $l = 4,2$ cm; $E = 6$ Volt), zeigt

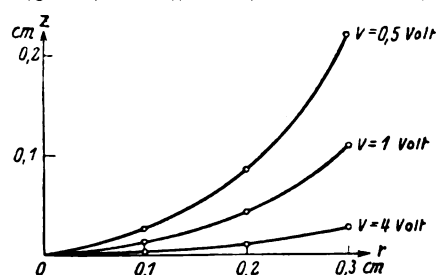


Fig. 2. Bahnkurve von Elektronen (mit der anfänglichen Geschwindigkeit von 0 Volt) zwischen (zylinderförmiger, unendlich langer) Glühkathode und Anode, wenn zwischen Kathode und Anode die beschleunigende Spannung V liegt, in der Glühfadenrichtung ein elektrisches Feld von 1.25 Volt cm vorhanden ist und außerdem keine Raumladung besteht. z : Glühfadenrichtung.

Fig. 2 die Bahn der Elektronen zwischen Kathode und Anode in Abhängigkeit von der angelegten Spannung V .

Aus Fig. 2 ist auch die „Steighöhe“ z_A ($z = z_A$ für $r = r_A = 0,3$ cm) der Elektronen für verschiedene Zugspannungen V zu ersehen.

Da Elektronen mit 0,5 Volt Endgeschwindigkeit bei fehlender Raumladung die Anode in einem Punkt erreichen, der nur um etwa $z = 0,23$ cm von dem Ausgangspunkt ($z = 0$) auf der Kathode entfernt ist, so wird eine Verlängerung der Anode von 0,5 cm über das Glühdrahtende hinaus zur Vermeidung der störenden Wirkung des elektrischen Feldes genügen.

Mit zunehmender Raumladung kann die Bahn der Elektronen sehr verwickelte Formen annehmen, die mathematisch nicht zu erfassen und deren Wirkung auf die an der Anode erhaltene Geschwindigkeitsverteilung auch nicht abzuschätzen ist.

3. Das Magnetfeld.

Wird die Gegenelektrode durch eine stromdurchflossene Spirale gebildet, so entsteht ein Magnetfeld, das die Elektronen auf gekrümmte Bahnen zwingt. Dadurch wird die Wegstrecke, die das Elektron bis zur Anode zurücklegt, vergrößert und der unter 1 besprochene störende Einfluß der Richtungsverteilung verstärkt. Je-

doch kann die Größe des Magnetfeldes durch genügend hohen Widerstand der Anodenspirale und passende Windungszahl so klein gehalten werden, daß seine Wirkung praktisch nicht beachtet zu werden braucht. Selbst wenn sich die Elektronen auf einer Bahn vom Radius 0,25 cm bewegen, verhält sich die Weglänge zwischen den Elektroden auf der Kreisbahn zu der geraden Strecke, die 0,3 cm lang sein möge, wie 3 : 3,25. Diese Krümmung erhält die Bahn eines Elektrons mit der Geschwindigkeit von 1 Volt unter dem Einfluß eines Magnetfeldes von 11 Ampèrewindungen pro cm, d. h. es fließt durch eine Spirale mit 25 Windungen pro cm ein Strom von 0,44 Amp. In der Praxis wird man den Elektrodenwiderstand so hoch wählen, daß man mit einem kleinen Bruchteil dieses Stromes auskommt.

Meßergebnisse.

Die Versuche wurden mit Zwei- und Dreielektrodenröhren ausgeführt, deren Gitter und Anoden von Spiralen gebildet wurden. Dabei wurde nicht lange nach einer möglichst günstigen Anordnung gesucht, sondern die Versuche nach einer deutlichen Erkennung des erwarteten Effektes eingestellt.

Die Größe des Magnetfeldes war dabei meist sehr ungünstig, auch die Anode nie über das Glühdrahtende hinaus verlängert.

Es ist zu erwarten, daß durch eine bessere

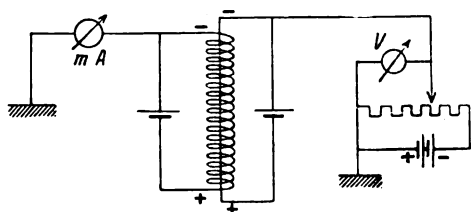


Fig. 3. Schaltung eines Zweielektrodenrohres mit Spiralanode.

Anordnung die Wirkung noch vergrößert werden kann.

Zweielektrodenrohr.

Bei einer Schaltung nach Fig. 3 wurden die Kurven der Fig. 4 und 5 erhalten. Dabei waren die Maße für Kathode und Anode:

Glühfaden: 0,05 mm Ø Wolfram, Länge 4,2 cm,
Anode: 6 mm Ø, Länge 4,2 cm; Windungszahl: 102, Windungsdraht aus Chromnickel von 0,3 mm Ø.

Die Kurven zeigen die Abhängigkeit des Anodenstromes von der Anodenspannung. Fig. 4 für 5,5 Volt Heizspannung und 0,45 Amp. Glühstromstärke, Fig. 5 für 7,4 Volt Heizspannung und 0,5 Amp. Glühstromstärke.

Die Magnetfelder sind in beiden Fällen so groß, daß die Krümmungsradien der Bahnen der Elektronen von der Geschwindigkeit 1 Volt 3 mm und 2,1 mm betragen.

Der Einfluß einer der Anode überlagerten Spannung von der Größe der Glühfadenspannung

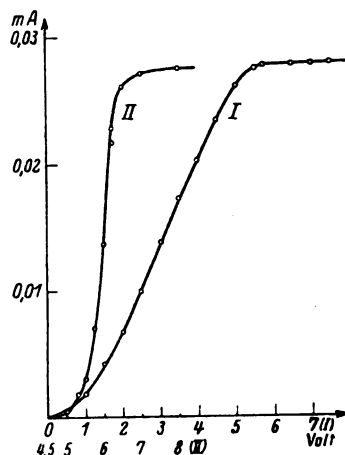


Fig. 4. Anodenstrom in Abhängigkeit von der Anoden-spannung; Kurve I gemessen an einer Anode ohne überlagertes Spannungsgefälle, Kurve II an derselben mit Hilfsspannung versehenen Anode.

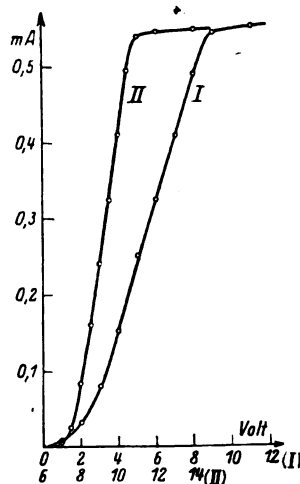


Fig. 5. Kurven der Art wie Fig. 4, nur bei stärkerer Glühfadenemission. Kurve I wurde an der Anode, der kein Spannungsgefälle überlagert war, Kurve II mit Hilfsspannung aufgenommen.

ist nach Fig. 4 und 5 bei höheren Anodenstromstärken weniger groß. Mit zunehmender Glühstromstärke wird einmal die Verteilung der Austrittsgeschwindigkeiten vergrößert, außerdem aber mit wachsender Raumladung in der Nähe der Glühkathode die Zahl der Elektronen mit kleinen Radialgeschwindigkeiten vermehrt, wodurch der unter 2 behandelte störende Einfluß des elektrischen Feldes besonders stark wirksam wird.

Dreielektrodenrohr.

Bei einem Dreielektrodenrohr wurde dem Gitter und der Anode ein Strom überlagert, der an den Enden der beiden Elektroden die nötige Spannung hervorrief. Der gesamte Emissionsstrom an der mit dem Gitter verbundenen Anode in Abhängigkeit von der Anodenspannung ergab ein ähnliches Kurvenpaar wie Fig. 4 und 5. Fig. 6 zeigt den Anodenstrom in Abhängigkeit von der Gitterspannung, I ohne, II mit über Gitter und Anode überlagertem Spannungsgefälle. Die Maße der Anordnung waren:

Glühfaden: 0,05 mm Ø Wolfram, Länge 6,2 cm.

Gitter: 4,8 mm Ø; Länge 6,2 cm; Windungszahl 47. Windungsdraht aus Nickelin 0,35 mm Ø.

Anode: 8,6 mm Ø; Länge 6,2 cm; Windungszahl 142; Windungsdraht aus Chromnickel 0,35 mm Ø.

Anodenspannung: 112 Volt.

Heizspannung: 10 Volt.

Glühstromstärke: 0,45 Amp.

Durch Anlegen einer Hilfsspannung an Gitter und Anode wurde also die Steilheit fast verdoppelt (Fig. 6). Die Überlagerung eines Hilfsstromes nur über das Gitter ergab eine Steilheit,

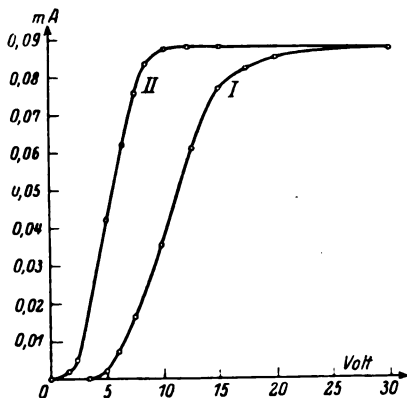


Fig. 6. Anodenstrom in Abhängigkeit von der Gitterspannung bei fester Anodenspannung von 112 Volt. Kurve I gemessen mit Gitter und Anode ohne Hilfsspannung.

Kurve II mit einem dem Gitter und der Anode überlagerten Spannungsgefälle.

die zwischen den Steilheiten der zwei Kurven der Fig. 6 lag. Sie war in diesem Falle jedoch größer, als wenn die Hilfsspannung nur an die Anode gelegt wurde.

Zusammenfassende Bemerkung.

Wie Überlegungen und Versuche zeigen, ist es möglich, den störenden Einfluß der Heizspannung auf die an der Anode erhaltene Ge-

schwindigkeitsverteilung und auf die sog. „Steilheit“ durch eine Elektrode mit überlagertem Spannungsgefälle zu verringern. Dabei bedingt die Verbindung der Elektrode mit einer die Hilfsspannung erzeugenden Batterie eine Kapazitätsvergrößerung der Elektrode, wodurch ihre Anwendungsmöglichkeit eingeschränkt wird.

Besonderen Dank sage ich Fräulein cand. phys. G. Faltz und Herrn cand. phys. E. Engelhard für ihre Hilfe bei den Messungen.

Das Institut hat dem Universitätsbund Erlangen für Bereitstellung von Mitteln zu danken.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1930.

(Eingegangen 31. Juli 1930.)

Sichtbarmachung kurzer Schallwellen.

Von H. Kröncke.

Die Luftschwingungen in einer Kundtschen Röhre kann man auch auf größere Entfernung allgemein sichtbar machen, wenn man statt des sonst üblichen Pulvers in der Röhre einen Draht ausspannt, den man elektrisch zum Glühen bringt. An den Stellen der stärksten Luftbewegung wird der Draht soweit abgekühlt, daß das Glühen verschwindet, so daß man die Bewegungsknoten als hell leuchtende Punkte schon bei geringer Verdunkelung gut erkennen kann.

Damit eine Luftschwingung auf diese Weise erkennbar wird, muß offenbar die mittlere Geschwindigkeit der schwingenden Teilchen genügend groß sein, d. h. das Gelingen des Versuches hängt direkt von dem Produkt aus Amplitude und Zahl der Schwingungen ab. Hieraus ergibt sich, daß das Verfahren sich in erster Linie für hohe Frequenzen eignet.

Der verwendete Glühdraht muß geringe Wärmekapazität mit geringer Wärmeleitung vereinigen, um für den vorliegenden Zweck brauchbar zu sein. Besonders bewährt hat sich Chromnickeldraht von 0,08 bis 0,1 mm Durchmesser. Beim Einschalten des Stromes zum Heizen des Drahtes verlängert sich dieser erheblich und muß daher durch eine geeignete Vorrichtung gespannt werden. Die Spannung des Drahtes darf nicht zu groß sein, da sich sonst der Draht an den Stellen, wo er glüht, verlängert, so daß auch nach Ausschalten der Schwingungen die Reihenfolge der Knoten und Bäuche sichtbar bleibt. Ist die Spannung zu gering, so gerät der Draht in mechanische Schwingungen, was die Beobachtung der Schallwellen stört.

Für mittlere Frequenzen eignet sich sehr gut eine Röhre von 100—150 cm Länge und etwa 2,5 cm Durchmesser (Fig. 1). Der Chromnickeldraht ist an seinen Enden an Kupferdraht befestigt, der einerseits zu der Kappe *K*, andererseits durch das gebogene Glasrohr zu einem Gewicht *G* führt, das zur Spannung des Drahtes dient. Der Kupferdraht in diesem Glasrohr soll 0,2—0,3 mm dick sein, um den Zug des Gewichtes mit nicht zu viel Reibung auf den Glühdraht zu übertragen.

Zum Anblasen der Röhre eignet sich jede Pfeife, die einen genügend hohen Ton gibt (3000 Schwingungen und mehr). Zweckmäßig wird die Pfeife mit einer Gaedeschen Ölluftpumpe unter Zwischenschaltung eines „Luftinjektors“ angeblasen und soweit in die Öffnung der Röhre eingeführt, daß auf dem zu mittlerer Rotglut erhitzten Draht sich die Wellen deutlich sichtbar ausbilden. Bei richtiger Justierung sind

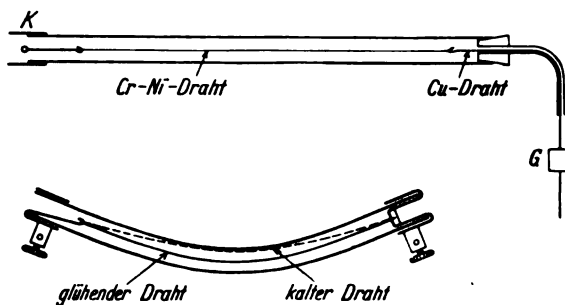


Fig. 1 u. 2.

die Wellen noch auf Entfernungen bis 15 m und mehr gut sichtbar.

Für tiefere Frequenzen eignet sich das Verfahren anscheinend nicht gut, dagegen sehr für hohe Frequenzen, wie sie beispielsweise mittels der Galton-Pfeife, am besten auch im Anschluß an eine rotierende Ölluftpumpe, hergestellt werden. Die Röhre kann dann sehr viel kürzer gehalten werden, auch kann man die Spannvorrichtung ganz weglassen, wenn man der Röhre die Gestalt der Fig. 2 gibt, sie also derart krümmt, daß der kalte Draht sich an die Wandung anlegt, und nach Einschalten des Stromes längs der Achse verläuft. Die Schallschwingungen, die sich in der Glasröhre von beispielsweise 25 cm Länge und 10 mm Durchmesser ausbilden, sind ebenfalls auf große Entfernung ausgezeichnet zu erkennen, und es ist leicht, die Wellenlänge mit erheblicher Genauigkeit zu ermitteln. So gelang es, noch Schwingungszustände zu beobachten, bei denen der Abstand zwischen zwei leuchtenden Punkten 6,6 mm, also die Wellenlänge 13,2 mm betrug, woraus sich unter Berücksichtigung der Temperatur der Luft im Innern der Röhre eine Frequenz von mehr als 30000 ergibt.

Ein Vergleich mit einer Staubfigurenröhre bei verschiedenen Frequenzen ergab, daß infolge der hohen Temperatur im Innern der Resonanzröhre die Wellenlänge auf dem glühenden Draht um etwa 25 Proz. größer ist, als sie bei normaler Temperatur sein würde, entsprechend einer Temperatur in der Röhre von etwa 1800° C. Leider scheint aber die Temperatur nicht konstant zu sein: vielleicht infolge von Strömungsvorgängen an der Öffnung der Röhre, die je nach der Art des Anblasens verschieden sind, so daß man auch bei konstanter Heizstromstärke nicht einen völlig konstanten Umrechnungsfaktor für die Wellenlänge auf normale Temperatur angeben kann¹⁾.

1) Die Röhren werden in praktisch brauchbarer Ausführung von E. Leybold's Nachf. A. G. geliefert.

(Eingegangen 21. August 1930.)

Bemerkungen zu den Arbeiten von V. Pospišil: „Über eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie“.

Von Alexander Deubner.

In einer Reihe von Publikationen¹⁾ hat neuerdings Pospišil nachzuweisen gesucht, daß es eine uns bisher nicht bekannte Kraft des Lichtes auf die Materie gibt, die transversal zum Energiefluß des Lichtes wirken soll und zwar in der Richtung des magnetischen Vektors. Die Beobachtungen, die ihn zu diesem Schluß führen, sind an mikroskopischen, in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen von etwa 0,4—1 μ Durchmesser gemacht, deren Brownsche Bewegung untersucht wird, und zwar in durchfallendem Licht²⁾. Die scheinbare Äußerung der neuen Lichtkraft besteht in einer Vergrößerung der Brownschen Bewegung der Partikel bei starker gegenüber schwacher Beleuchtung. Die Verstärkung der Bewegung befolgt folgende wichtigsten Regeln:

1. Sie ist viel größer, als sich aus der bloßen Temperaturerhöhung ergeben würde, welche für die größten Lichtenergien nur einige Zehntelgrade beträgt.
2. Sie ist relativ zur eingestrahnten Energie am größten, wenn das Licht viele kurzwellige Bestandteile enthält, und wird umgekehrt stark geschwächt (selbst bei gleichbleibender kurz-

1) V. Pospišil. Physik. Zeitschr. **31**, 65, 78, 447, 1930.

2) Experimentelle Einzelheiten wolle man in den zitierten Arbeiten nachschlagen.

welliger Energie), wenn zuviel langwellige Strahlen vorhanden sind.

3. Sie tritt nur ein, wenn die Kolloidpartikel das Licht absorbieren, wie z. B. Rußteilchen. Versuche mit Mastixsuspensionen ergeben keine Bewegungsverstärkung.

4. Bei Verwendung linear polarisierten Lichtes tritt die Bewegungsverstärkung fast nur in der Richtung des magnetischen Vektors der Strahlung auf. In Fig. 1 stelle der Kreis das Gesichtsfeld des Beobachtungsmikroskops dar, das Licht

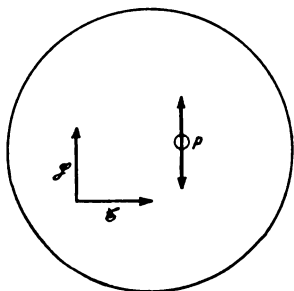


Fig. 1.

falle senkrecht zur Papierebene ein und habe die elektrischen bzw. magnetischen Vektoren $\mathcal{E}$ und $\mathcal{H}$. Die Partikel P erhält dann bei intensivem Licht zu ihrer natürlichen Brownschen Bewegung noch eine ungeordnete Zusatzbewegung in Richtung der Pfeile.

Die theoretischen Deutungsmöglichkeiten sind von Pospišil bereits zum großen Teil diskutiert worden; es ergibt sich dabei, daß zunächst alle Prozesse für die Erklärung dieses Effektes ausscheiden, bei denen das Lichtquant nicht seine Energie vollständig an die Partikel verliert, die dann die erzeugte Wärme irgendwie zu ihrer Bewegung verwendet. Alle mit einer reinen Streuung verbundenen mechanischen Wirkungen sind um viele Zehnerpotenzen zu gering, um als Erklärung in Frage zu kommen. Von bekannten Prozessen bleibt als transversal wirkender Vorgang, der genügend Energie liefert, schließlich nur folgender übrig: ein Photoelektron wird an einer Partikel vom Licht ausgelöst, stößt auf eine zweite Partikel und gibt dieser seine ganze kinetische Energie als Wärme ab. Leider erwarten wir aber in diesem Fall gerade das entgegengesetzte Verhalten im polarisierten Licht: da die Photoelektronen vorzugsweise in Richtung des elektrischen Vektors ausgelöst werden, so müßten auch die Partikel ihre Zusatzbewegung in dieser Richtung erhalten. Das Entgegengesetzte ist aber der Fall. Hinzu kommt noch die sehr kleine Wahrscheinlichkeit dieses Vorganges.

Pospišil hat nun geglaubt, um die beobachteten Erscheinungen zu erklären, eine neue Hypo-

these aufstellen zu müssen, nach der eine Partikel durch Absorption eines Lichtquants die Möglichkeit zu einer Bewegung in der Richtung des magnetischen Vektors mit der gesamten Energie dieses Quants erhalten soll. Aus dem Querschnitt der Teilchen, welchen er ohne weiteres als den absorbierenden betrachtet, berechnet er dann, daß die vom Licht gelieferte Energie mindestens noch etwa 100mal größer ist, als es zur Erklärung des Effektes nötig ist. Man wird die Einführung einer solchen neuen Hypothese, die durch sonst keine Erscheinung oder Überlegung gerechtfertigt ist, solange zu vermeiden suchen, als es möglich ist, die Wirkung aus bekannten Vorgängen abzuleiten. Ein solcher Ausweg scheint mir in der folgenden Deutung des Effekts gegeben zu sein:

Die Energie, die die Brownsche Bewegung verstärkt, wird nicht durch primär einfallende, sondern durch bereits einmal gestreute Lichtquanten geliefert.

Das heißt, wir sehen den Effekt nicht als einen Transversaleffekt an, sondern als einen longitudinalen, der aus den bekannten Erscheinungen der Photophorese ableitbar ist. In Fig. 2

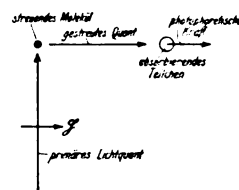


Fig. 2.

ist der Vorgang, wie wir uns ihn denken, der Deutlichkeit halber noch einmal dargestellt.

Der hier angenommene Prozeß liefert uns nun, wie wir leicht sehen, nicht nur die ausreichende Energie für den Effekt, sondern auch die richtige Richtung, da ja die Streuung des Lichts vorzugsweise dem magnetischen Vektor folgt. Die Streuung geht ferner umgekehrt proportional mit der 4. Potenz der Wellenlänge, woraus sich ohne weiteres erklärt, warum die kurzwelligen Strahlen stärker wirken als die langwelligeren. Über den Wirkungsgrad des zweiten Prozesses, dieses radiometrischen oder photophoretischen Effekts, etwas auszusagen, dürfte nicht leicht sein. Das Produkt aus diesem Wirkungsgrad und dem Streufaktor der Flüssigkeit für die wirksamen Wellenlängen sollte nach den Rechnungen Pospišils¹⁾ höchstens den Wert $\frac{1}{100}$ haben für die Lichtquelle mit dem größten Reichtum an kurzwelligen Strahlen (Hg -Bogen). Wir glauben aber, daß

1) Unter der sicher unrichtigen Annahme, daß auch bei unserm Prozeß die Impulserteilung praktisch momentan verläuft (s. u.).

das einfache Einsetzen des Teilchenquerschnitts zur Berechnung der aufgenommenen Energie nicht einwandfrei ist, da die Abhängigkeit des Effekts von der Teilchengröße darauf hinweist, daß hier Resonanzerscheinungen eine Rolle spielen, bei deren Vorhandensein man einen wesentlich größeren absorbierenden Querschnitt in Ansatz bringen müßte. Wir könnten dann auch bei recht kleinem Wirkungsgrad des photophoretischen Effekts noch genügend Energie für die beobachtete Verstärkung der Brownschen Bewegung übrig behalten.

Eine noch weiter führende Steigerungsmöglichkeit können wir darin sehen, daß der Impuls bei unserer Erklärungsweise während einer viel längeren Zeitdauer erteilt wird als bei dem Elementarakte, den Pospisil annimmt, nämlich während der ganzen Zeit, die die im Kolloidteilchen in einem Punkte erzeugte Wärme zum Ausgleich über das ganze Teilchen braucht und die nach einer rohen Überlegung 10^{-4} — 10^{-3} sec betragen kann, während die Bremszeit des einmal angestoßenen Teilchens von der Ordnung 10^{-7} sec wäre. Das Teilchen hätte also in unserm Falle die 1000fache Zeit, seine Energie an die Flüssigkeit abzugeben, wie im Falle des Pospisilschen Elementaraktes und würde deshalb bei gleicher Gesamtenergie einen viel weiteren Weg darin zurücklegen können.

Es ist klar, daß noch nicht alle hier auftretenden Fragen gelöst sind, als eine der wichtigsten die „Auslöschung“ der Bewegungsverstärkung durch langwelliges Licht, dann die Frage, warum der mit unserer Erklärung verbundene Einfluß des direkten Lichtes, der ja die Teilchen in Richtung der Mikroskopachse fortführen müßte, in den Arbeiten nicht zum Ausdruck kommt. Es wird sich hier wohl sehr rasch ein Konzentrationsgefälle der Teilchen einstellen, das der Lichtkraft entgegenarbeitet und sie so in dieser Richtung unmerklich macht. Es lassen sich aus der Beobachtungsmethode Pospisils sicher noch wertvolle Aufschlüsse über die Radiometerwirkung in Flüssigkeiten erwarten; der Hauptzweck dieser Bemerkungen sollte sein, zu zeigen, daß eine neue fundamentale Hypothese zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen nicht notwendig ist.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, die Pospisilsche „neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie“ auf bekannte Vorgänge zurückzuführen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, 2. September 1930.

(Eingegangen 4. September 1930.)

BESPRECHUNGEN.

Handbuch der Experimentalphysik. (Herausgegeben von W. Wien und F. Harms). Bd. XIII. 3. Teil. R. Seeliger: Allgemeine Eigenschaften der selbständigen Entladungen. Die Bogenentladung. G. Mierdel: Townsendentladungen. Die Glimmentladung. Gr.-8°. XII u. 763 S., 471 Abb. Leipzig 1929. Akademische Verlagsgesellschaft. Geh. RM 67.—, geb. RM. 69.—.

Dieser Teilband des grünen Handbuches ist fast ausschließlich dem weitverzweigten und formenreichen Gebiet der selbständigen Gasentladungen gewidmet. Die einheitliche Zusammenfassung dieses Gebietes, die bekanntlich von jeher prinzipielle Schwierigkeiten bot, ist hier in erfreulich einfacher und zwangloser Weise gelungen. Die beiden Verfasser, Seeliger und Mierdel, haben es verstanden, die heute nicht mehr befriedigende, rein phänomenologische Klassifizierung der Gasentladungen unter vorsichtiger Berücksichtigung der Forschungsergebnisse namentlich des letzten Jahrzehntes durch eine im weitgehenden Sinne bereits organisch zu nennende Einteilung zu ersetzen. Insbesondere haben sich hierbei die genetischen Untersuchungen des erstgenannten

Verfassers als fruchtbar erwiesen. In einem einleitenden und drei Hauptabschnitten, deren Überschriften bereits im Titel genannt sind, finden wir die große Mannigfaltigkeit des Stoffes geordnet.

Der einführende Abschnitt enthält zunächst als allgemeine Eigenschaften die unterscheidenden und die verwandten Merkmale der einzelnen Entladungsformen. Es folgen die Entstehungsvorgänge sowie die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten des Stromtransports in der Gasstrecke, auch unter Berücksichtigung der Beschaffenheit des äußeren elektrischen Stromkreises. Die folgenden drei Abschnitte beschreiben dann die fundamentalen Entladungstypen in der genetisch begründeten Reihenfolge: Townsendentladungen, Glimmentladung, Bogen. Aus dem II. Abschnitt ist hervorzuheben die sehr eingehende Behandlung des elektrischen Durchbruchs von Gasstrecken in enger Verknüpfung mit der Townsendschen Theorie der Stoßionisation. Es finden dabei auch die speziellen Elektrodenanordnungen und die zu Gleitentladungen anregenden benachbarten isolierenden Wände besondere Berücksichtigung. Der III. Abschnitt befaßt sich zunächst eingehend mit der Glimmentladung als solcher, bringt aber auch folgerichtig die verwandten Vorgänge in der positiven Säule des Vakuum- oder Glimmbogens und der

elektrodenlosen Ringentladungen. Der letzte Abschnitt endlich gibt ein umfassendes Bild der durch die kathodischen Vorgänge gekennzeichneten Bogenentladung, insbesondere des Druckbogens.

Etwas knapp muß dem Experimentalphysiker das den Sondenmeßmethoden gewidmete Kapitel erscheinen, weil gerade diese Hilfsmittel unsere Kenntnis vom Entladungsmechanismus erheblich vertieft haben. Begrüßenswert ist hingegen die Aufnahme des interessanten Niedervoltbogens, obgleich dieser nicht zu den selbständigen Entladungen zählt. Es ist damit ein wichtiger Repräsentant der halb selbständigen Glühkathodenentladungen gewürdigt worden, die in den Bänden dieses Handbuches leider keine gesonderte Behandlung gefunden haben.

Im ganzen betrachtet, muß an dem vorliegenden Teilband die Einheitlichkeit besonders hervorgehoben werden. Diese ist nicht nur darauf zurückzuführen, daß das ausgezeichnete Buch des ersten Verfassers „Physik der Gasentladungen“ in vieler Hinsicht als Vorbild gedient hat, sondern sie ist vor allem der guten dauernden Zusammenarbeit der beiden Verfasser zu danken, die so zu einer geschlossenen Gliederung und zu einem Mindestmaß von Wiederholungen der oft ineinander übergreifenden Teilgebiete gelangt sind. Sie haben hiermit das heute vollständigste Werk über die selbständigen Gasentladungen geschaffen.

J. v. Issendorff.

A. Duschek u. W. Mayer, Lehrbuch der Differentialgeometrie. Band I. Kurven und Flächen im euklidischen Raum. Von Adalbert Duschek. Gr.-8°. VIII u. 250 S. m. 14 Fig. Leipzig und Berlin 1930. B. G. Teubner. Geb. RM. 17.—.

Der vorliegende erste Band des Duschek-Mayer'schen Lehrbuches der Differentialgeometrie unterscheidet sich von den übrigen Lehrbüchern der Differentialgeometrie durch die konsequente Verwendung des Tensorkalküls; es zeichnet sich durch Klarheit, Zielbewußtheit und Strenge in gleicher Weise aus; da es außer den Kenntnissen der elementaren höheren Mathematik nichts voraussetzt und die wesentlichen Hilfsmittel alle gegeben werden, so ist es insbesondere den Physikern zur Einführung und Orientierung über die Differentialgeometrie als sehr brauchbar zu empfehlen. Der Inhalt des Buches ist auf die Hauptfragen der gewöhnlichen Differentialgeometrie beschränkt; die Theorie der Raumkurven, die Theorie der Flächen, insbesondere ihre konforme Abbildung, ihre Krümmung und ihre Verbiegung, die Geometrie auf den Flächen, an die sich die Betrachtung der wichtigsten Flächen (Regelflächen, Flächen konstanter Krümmung, Minimalflächen) anschließt, bilden den wesentlichen Inhalt des instruktiven Buches, das jedem Physiker bei Gelegenheit von Nutzen sein kann. Druck und Ausstattung des Buches sind gleich ausgezeichnet. Volk.

Tagesereignisse.

Vom 3. - 8. August 1931 wird in Dresden der VIII. Internationale Kongreß für Photographie tagen. Anfragen in Kongreßangelegenheiten sind zu richten an Prof. Dr. R. Luther, Dresden A. 20, Paradiesstr. 2.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Wien Dr. Gunther Lock für organische Chemie.

Ernannt: Der ord. Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Siegfried Hilpert zum ord. Professor für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Braunschweig, der Privatdozent an der Technischen Hochschule München Dr. Friedrich Reindel zum a. o. Professor für Chemie an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Weihenstephan, der a. o. Professor an der Universität Göttingen Dr. Otto Oldenberg zum ord. Professor der Physik an die Harvard University in Cambridge (Mass.)

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Mathematik an der Universität Gießen Geh. Hofrat Dr. Moritz Pasch, der ord. Professor i. R. für physiologische und physikalische Optik Dr. Allvar Gullstrand in Uppsala, der ord. Professor für analytische Chemie an der Technischen Hochschule Wien Dr. Ludwig Moser (durch Unglücksfall), der ord. Professor für Chemie an der Technischen Hochschule Moskau Dr. Nicolaus Schilow.

Angebote.

Größeres Werk sucht für die Leitung des Versuchslaboratoriums PROMOVIERTEN PHYSIKER

im Alter von etwa 35 Jahren.
Das Arbeitsgebiet umfaßt
**Temperaturmessung
und Heiztechnik.**

Angebote mit Lichtbild und
selbstgeschriebenem Lebenslauf
an Chiffre 31. Nur Bewerbungen

mit allerbesten Referenzen

die obigen Anforderungen entsprechen, werden berücksichtigt

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye und Prof. Dr. R. Seelliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis £ 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 13.20, im Ausland £ 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. P. Debye, Leipzig C 1, Linnéstr. 5, Physikalisches Institut, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seelliger, Greifswald, Loitzstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 21

Ausgegeben am 1. November 1930

Nr. 817. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- W. Schottky, Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer-Kupferoxydul-Photozellen. S. 913—925.
E. Loedel, Palumbo, Über die „quantifizierte Rotation der Atome“. S. 926—929.
R. G. Loyarte, Über das Vorkommen des Additions- und Subtraktions-Potentials 1,4 Volt im Quecksilberatom. S. 929—939.
W. Stockmann, Über Kopplungsschwingungen. Mechanisches Modell und physikalische Theorie. Mit Tafel XXXI. S. 939—943.

Verträge und Diskussionen des VI. Deutschen Physikertages in Königsberg, Pr., vom 4.—7. September 1930:

- H. Pose, Über Richtungsverteilung der von Polonium- α -Strahlen aus Aluminium ausgelosten H -Teilchen. S. 943—945.
G. Beck, Über die theoretische Behandlung der Atomzertrümmerungsprozesse. S. 945—946.
L. Meitner und H. H. Hupfeld, Prüfung der Streuungsformel von Klein und Nishina an kurzwelliger γ -Strahlung. S. 947—948.
Chr. Gerthsen, Der Kanalstrahlenstoß. S. 948—953.
O. Stern, Beugungserscheinungen an Molekularstrahlen. S. 953—955.
A. Korn, Die de Broglie-Wellen in mechanistischer Vorstellung und eine erweiterte Zustandsgleichung für Gase. S. 955—957.
E. Gehrcke, Objektive Vorführung der Haidinger'schen Polarisationsbüschel. S. 957—958.
G. Joos, Die Jenaer Wiederholung des Michelsonversuchs. S. 958.
K. Schnetzler, Der Zeemaneffekt des Kaliumbromselenats. S. 958.

- H. Rausch v. Traubenberg, Über die Erzeugung sehr hoher elektrischer Felder und ihre Anwendung in der Spektroskopie. S. 958—959.
M. Kulp, Analyse der ultravioletten Salzsäurebanden. S. 959—960.
H. Senftleben und O. Riechmeier, Über die Reaktionskinetik bei der Bildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen. S. 960—961.
H. Senftleben, Magnetische Beeinflussung des Wärmeleitvermögens paramagnetischer Gase. S. 961—963.
B. Lange, Über eine neue Art von Photozellen. S. 964—969.
W. Schottky, Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer-Kupferoxydul-Photozellen. S. 970.
E. Gehrcke, Die Patina auf Quarzen als Zeitmesser. S. 970—973.
E. Gehrcke und E. Lau, Multiplex-Interferenzspektroskop. Mit Tafel XXXII. S. 973—974.

Besprechungen:

- T. Levi-Civita e U. Amaldi, Lezioni di Meccanica Razionale. Vol. I. S. 975.
F. F. P. Bisacre, Praktische Infinitesimalrechnung. S. 975.
A. Korn, Elektrisches Fernsehen. S. 975.
E. C. Müller, Vereinfachte physikalische Schülerübungen im Lehrzimmer. S. 975—976.
Rudolf Meyer, Die Haloerscheinungen. Probleme der kosmischen Physik, XII. Band. S. 976.
R. Winzheimer, Übertragungstechnik. S. 976.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1930/31.

- S. 977—984.
Tagesereignisse. S. 984.
Personalien. S. 984.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat
Quarz
Flußspat
Gips u. Glimmer
Steinsalz
Glas

B. Halle Nachfl.
Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz

Soeben erschien:

Dr. P. A. M. Dirac

Fellow of St. John's College,
Cambridge

Die Prinzipien der Quantenmechanik

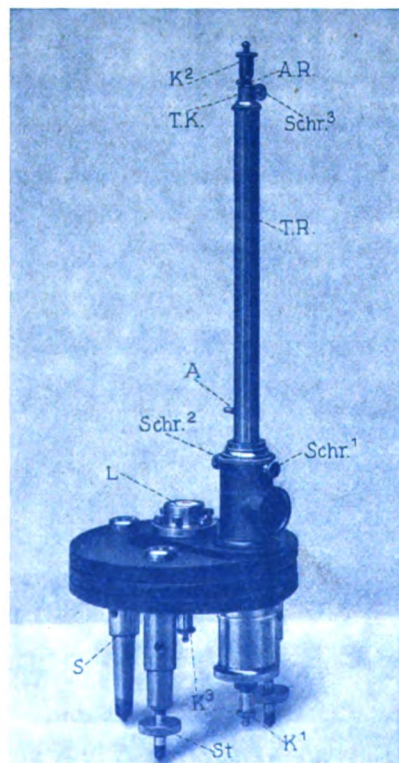
Ins Deutsche übertragen von
Dr. Werner Bloch, Berlin

XI und 274 Seiten. Gr.-8°

Broschiert RM 18.—,

Leinen RM 20.—

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG C 1



Physik.-mech. Institut von
Prof. Dr. Max Th. Edelmann & Sohn
München, Nymphenburger Str. 82

Hochempfindliches Drehspulen- Galvanometer mit Extra-Einsatz

Einsatz

mit hoher Windungszahl:

Stromempfindlichkeit: ca. 5×10^{-10} Am-
pere = 1 mm Ausschlag bei 1 m
Skalenabstand

Ballistische Empfindlichkeit:

ca. $1,2 \times 10^{-9}$ Coulomb = 1 mm Aus-
schlag bei 1 m Skalenabstand

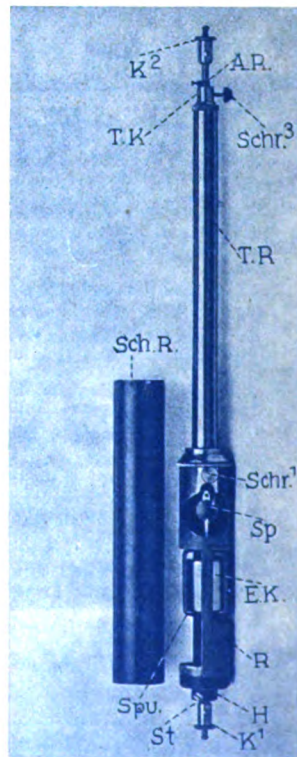
Widerstand der Drehspule ca. 450 Ohm
Dämpfungswiderstand ca. 15000 bis
20000 Ohm

Einsatz

mit niedriger Windungszahl
für Thermostrome:

Stromempfindlichkeit: ca. 8×10^{-9} Am-
pere = 1 mm Ausschlag bei 1 m
Skalenabstand

Widerstand der Drehspule ca. 8 Ohm
Dämpfungswiderstand ca. 100—150 Ohm



Kat. 35, Spezialliste Nr. 32 über Saltengalvanometer und Registrierapparate,
Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisions-Schulapparate gratis und franko

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 21

1. November 1930

Redaktionsschluß für Nr. 23 am 10. November 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- W. Schottky, Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer—Kupferoxydul—Photozellen. S. 913.
E. Loedel-Palumbo, Über die „quantifizierte Rotation der Atome“. S. 926.
R. G. Loyarte, Über das Vorkommen des Additions- und Subtraktions-Potentials 1,4 Volt im Quecksilberatom. S. 929.
W. Stockmann, Über Koppungsschwingungen. Mechanisches Modell und physikalische Theorie. Mit Tafel XXXI. S. 939.
Verträge und Diskussionen des VI. Deutschen Physikertages in Königsberg, Pr., vom 4.—7. September 1930.
H. Pose, Über Richtungsverteilung der von Polonium- α -Strahlen aus Aluminium ausgelösten H -Teilchen. S. 943.
G. Beck, Über die theoretische Behandlung der Atomzertrümmerungsprozesse. S. 945.
L. Meitner und H. H. Hupfeld, Prüfung der Streuungsformel von Klein und Nishina an kurzwelliger γ -Strahlung. S. 947.
Chr. Gerthsen, Der Kanalstrahlenstoß. S. 948.

- O. Stern, Beugungserscheinungen an Molekularstrahlen. S. 953.
A. Korn, Die de Broglie-Wellen in mechanistischer Vorstellung und eine erweiterte Zustandsgleichung für Gase. S. 955.
E. Gehrcke, Objektive Vorführung der Haidingerschen Polarisationsbüschel. S. 957.
G. Joos, Die Jenaer Wiederholung des Michelsonversuchs. S. 958.
K. Schnetzler, Der Zeemaneffekt des Kaliumbromselenats. S. 958.
H. Rausch v. Traubenberg, Über die Erzeugung sehr hoher elektrischer Felder und ihre Anwendung in der Spektroskopie. S. 958.
M. Kulp, Analyse der ultravioletten Salzsäurebanden. S. 959.
H. Senftleben u. O. Riechmeier, Über die Reaktionskinetik bei der Bildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen. S. 960.
H. Senftleben, Magnetische Beeinflussung des Wärmeleitver-

mögens paramagnetischer Gase. S. 961.

- B. Lange, Über eine neue Art von Photozellen. S. 964.
W. Schottky, Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer—Kupferoxydul—Photozellen. S. 970.
E. Gehrcke, Die Patina auf Quarzen als Zeitmesser. S. 970.
E. Gehrcke und E. Lau, Multiplex-Interferenzspektroskop. Mit Tafel XXXII. S. 973.

Besprechungen:

- T. Levi-Civita e U. Amaldi, Lezioni di Meccanica Razionale. Vol. I. S. 975.
F. F. Bisacre, Praktische Infinitesimalrechnung. S. 975.
A. Korn, Elektrisches Fernsehen. S. 975.
E. C. Müller, Vereinfachte physikalische Schülerübungen im Lehrzimmer. S. 975.
R. Mayer, Die Halberscheinungen. Probleme der Kosmischen Physik, XII. Band. S. 976.
R. Winzheimer, Übertragungstechnik. S. 976.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1930/31. S. 977.

Tagesereignisse. S. 984.

Personalien. S. 984.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer—Kupferoxydul—Photozellen.

Von W. Schottky.

1. Einleitung.

Beim Belichten eines Elementes der bekannten Trockengleichrichter, bestehend aus einer Kupferplatte mit darauf gewachsener Kupferoxydulschicht und geeigneter Gegenelektrode, tritt auch ohne angelegte Spannung ein Photostrom von nicht unbeträchtlicher Stärke auf. Dieser Effekt, der in einer Patentanmeldung der Westinghouse Brake Co. (Brit. Pat. 277 610, U.S.A. Priorität vom 14. 9. 1926) zum erstenmal beschrieben ist, darf heute schon als allgemein bekannt gelten¹⁾. Nach dem Westinghouse-Brake-

Patent wird die Oxydulschicht direkt vom Licht getroffen; die eine Elektrode ist das Mutterkupfer, die andere ein durch eine Glasplatte gegen die Cu_2O -Schicht gedrückter Draht von Spiralform; das Licht fällt zwischen den Windungen der Spirale auf die Oxydulfläche. Die Zelle von B. Lange unterscheidet sich von jener Zelle dadurch, daß das Spiralgitter durch eine zusammenhängende durchscheinende Metallelektrode ersetzt ist; die Richtung des Photostromes ist dieselbe. Graffunder teilt einige Beobachtungen an einer von der Seite belichteten gewöhnlichen Cu_2O -Gleichrichterplattenkombination mit und weist darauf hin, daß durch eine Vorspannung, die den Stromdurchgang in der Zelle erleichtert, der Photoeffekt vermindert wird.

Die Vorstellungen, die sich die Entdecker und Wiederentdecker des Photoeffektes an Oxydulgleichrichtern von der Wirkungsweise dieser Zel-

¹⁾ B. Lange, diese Zeitschr. **31**, 139, 1930; W. Graffunder, diese Zeitschr. **31**, 375, 1930.

len machen, sind recht unbestimmt. In dem Westinghouse-Brake-Patent wird nur die Bedingung der „aufgewachsenen Metallverbindung“ hervorgehoben. B. Lange nimmt an¹⁾, daß die Elektronen bei seiner Anordnung im Innern der durchsichtigen Metallschicht ausgelöst werden und, unter Überwindung einer kleinen Austrittsarbeit, in den angrenzenden unipolaren Halbleiter übertreten. Graffunder erwartet, daß der Strom eigentlich in Richtung des leichten Stromüberganges fließen müßte und bezeichnet die Erhöhung des Effektes durch eine angelegte Sperrspannung als paradox.

2. Ein Versuch über den Entstehungsort der Photoelektronen.

Unsere Aufmerksamkeit wurde auf die Erzeugung von Photoströmen in Trockengleichrichterkombinationen gelenkt, als sich durch Versuche ergeben hatte, daß das Auftreten eines hohen Widerstandes in der Sperrichtung, also die Ursache für die „Unipolarität“ der Leitung, auf eine Schicht von außerordentlich geringer Ausdehnung an der Grenze zwischen Mutterkupfer und Oxydul beschränkt ist²⁾; diese sperrende Schicht ist, wie die Messungen zeigten, bei 0 Volt Vorspannung noch fast unvermindert wirksam und verschwindet erst bei etwa 0,2 Volt Vorspannung in der Flußrichtung. Es lag nahe, anzunehmen, daß unter den vielen, durch auffallendes Licht im Innern von Halbleitern (Kupferoxydul) oder an der Oberfläche von Leitern (Kupfer) ausgelösten Photoelektronen alle innerhalb der beiden Medien erzeugten und wieder absorbierten kaum einen Beitrag zu einem spontanen Photostrom (d. h. ohne angelegte Spannung) liefern würden; wohl aber durfte man vermuten, daß die Photoelektronen, die vor ihrer Wiederabsorption die Sperrschicht durchquert hatten, die wirksame Quelle eines äußeren Photostromes sein konnten (vgl. auch Abschn. 7). Als solche wirksame Elektronen konnten sowohl die von der Metallseite wie die von der Oxydulseite ausgehenden in Frage kommen; starkes Überwiegen der in einem der beiden Medien ausgelösten Elektronenmenge wäre zu einer guten Wirksamkeit nötig.

Die ersten Messungen, die im Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns auf Grund dieser Überlegungen an Oxydul-Gleichrichterplatten im März 1928 durchgeführt wurden, ergaben das Bestehen eines gut meßbaren Photoeffektes, und zwar in dem Sinne, daß die Photoelektronen vom Kupferoxydul zum Mutterkupfer wandern. Als Gegenelektroden wurden von uns

zuerst rechteckige kathodisch aufgestäubte Metallflecke verwandt, die nur einen Teil der äußeren Oxydulfläche bedeckten und neben denen das Licht durch das Kupferoxydul hindurch auf die Grenzfläche zwischen Kupferoxydul und Mutterkupfer fallen konnte.

Mit dem Nachweis des Effektes war jedoch noch nicht der Beweis erbracht, daß es sich tatsächlich um eine spezifische Wirkung des Lichtes in unmittelbarer Nähe der Sperrschicht, um eine „Sperrschicht-Photozelle“, handelte. Es konnte die von Pfund¹⁾ eingehend untersuchte Elektronenbefreiung im Innern der Oxydulschicht eine Rolle spielen, die allerdings bisher niemals zur Beobachtung eines spontanen Photoeffektes, ohne Vorspannung, geführt hatte, es konnte sich um einen Vorgang an der oberen Elektrode handeln (wie Lange vermutet); endlich konnte eine Kombination von primären Erregungs- und sekundären Störungsvorgängen vorliegen. Dagegen durfte die Annahme, daß es sich, wie beim Becquereffekt, um einen primären Elektronenvorgang mit nachfolgender Ionenbewegung handelt²⁾, mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, da bei den seither gemachten unzähligen Versuchen mit Kupferoxydul, sowohl bei rein elektrischem wie lichtelektrischem Betrieb, bei Zimmertemperatur nie eine Spur von Ermüdungs- oder Polarisationserscheinungen beobachtet worden ist.

Die Frage nach dem Entstehungsort der Photoelektronen haben wir nun dadurch zu klären versucht, daß wir die Abhängigkeit des nach außen ableitbaren photoelektrischen Stromes von der Lage eines begrenzten Lichtfleckes relativ zu einer ebenfalls begrenzten Gegenelektrode beobachteten. Von den zahlreichen Versuchen in dieser

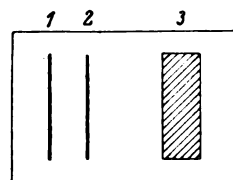


Fig. 1. Die Versuchszelle.

Richtung, die von Herrn Dr. v. Auwers im Forschungslaboratorium und von Frl. Dr. Wyncken und Herrn Dr. Baust im Zentrallaboratorium der Siemenswerke durchgeführt wurden, möchte ich zunächst einen Versuch von Herrn Baust näher beschreiben.

Benutzt wurde eine Kupfer-Kupferoxydulgleichrichterzelle von 40 mm Breite und 60 mm Länge (Fig. 1), auf deren Oxydulseite je zwei

1) A. a. O.

2) W. Schottky und W. Deutschmann, diese Zeitschr. 30, 839, 1929.

1) Phys. Rev. (2) 7, 289, 1916.

2) Vgl. z. B. W. Vanselow und S. E. Shepard, Journ. Phys. Chem. 33, 331, 1929.

28 mm lange, etwa 0,5 mm breite Goldstriche 1 und 2 als Gegenelektroden kathodisch aufgestäubt waren. Die Striche 1 und 2 waren 10 bzw. 25 mm vom linken Rand entfernt; ein weiterer 10 mm breiter Goldfleck 3 (40—50 mm vom linken Rand) diente hauptsächlich zu Widerstandsuntersuchungen. Die Dicke der Oxydulschicht betrug etwa 80μ . Auf diese Zelle wurde ein ebenfalls etwa 28 mm langer, den Elektrodenstrichen paralleler, 0,4 bis 0,5 mm breiter Lichtfleck (Lichtquelle eine gasgefüllte Drahtlampe) geworfen, dessen Lage relativ zu den Elektrodenstrichen variiert werden konnte. In Fig. 2 ist das Versuchsergebnis bei Abtastung in der Umgebung des Striches 1 an einer Oxydulzelle (Nr. V₁) aufgetragen, wobei das Meßinstrument (100Ω ; 1 Skt. = $10^{-6} A$) zwischen Elektrode 1 und Mutterkupfer gelegt wurde. Abszissen sind die Elongationen des Lichtfleckes gegenüber der Koinzidenzlage mit dem Elektrodenstrich 1, Ordinaten die Photoströme in 10^{-6} Amp., die ohne Anlegung irgendeiner Vorspannung beobachtet wurden. Die beobachtete Stromrichtung ist derart, daß die Elektronen außen vom Mutterkupfer zu der Strichelektrode, also innen von dieser durch das Oxydul zum Mutterkupfer laufen. Man erkennt, daß dann, wenn die Elektroden- und Lichtstriche nahe nebeneinander liegen, ein Maximum des Ausschlages auftritt. Wenn beide Striche

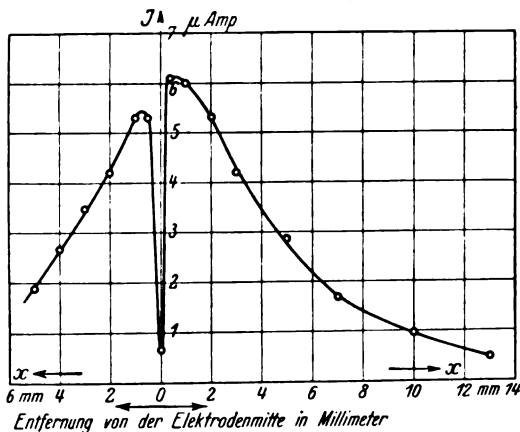


Fig. 2. Der Abtastversuch.

zur Deckung kommen, ist der Ausschlag praktisch auf 0 abgesunken. Da der Lichtstrich nicht für alle Farben scharf abgebildet ist und der Elektrodenstrich auch nicht ganz scharf und ganz geradlinig begrenzt ist, ist die völlige Ablösung des Lichtstrichs vom Elektrodenstrich wohl erst bei ± 1 bis 1,5 mm [statt $\pm 0,5$ mm] einigermaßen sicher vollzogen. Von da an fällt jedoch der Photostrom nach einem einheitlichen Gesetz allmählich nach beiden Seiten ab; zu einem Absinken auf je $1/e$ ist jeweils etwa eine Verschiebung um 4 mm erforderlich.

3. Theoretische Auswertung des Versuches.

Unter den Deutungsmöglichkeiten dieses Versuches soll hier diejenige rechnerisch diskutiert werden, die sich auf die Annahme eines reinen Sperrschicht-Photoeffektes stützt. Wenn sich unter dieser Annahme die beobachteten Gesetzmäßigkeiten quantitativ richtig wiedergeben lassen, wird man ein begründetes Zutrauen zu der Richtigkeit der Annahme haben.

Unsere Vorstellung ist folgende. In der Umgebung der Stelle¹⁾, wo das schmale Lichtbündel durch das Oxydul hindurch auf die Grenzfläche zwischen Kupferoxydul und Kupfer auftrifft, wird primär ein Strom I_F erzeugt, der die dort ausgebildete dünne Sperrschicht durchsetzt, und zwar gemäß der beobachteten Stromrichtung in dem Sinne, daß überwiegend im Kupferoxydul Photoelektronen ausgelöst werden, die zum Mutterkupfer wandern, während ein etwa im metallischen Kupfer photoelektrisch ausgelöster Gegenstrom auf alle Fälle an Stärke hinter dem Strom der im Oxydul ausgelösten Elektronen zurückbleibt. Über den Entstehungsort der Photoelektronen innerhalb der Lichtbahn braucht nichts vorausgesetzt zu werden; gezählt werden durch den Strom I_F alle Elektronen, die pro Zeiteinheit bis zum Mutterkupfer gelangen würden, wenn sich nicht unter dem Einfluß des erzeugten Photostromes Änderungen der Spannungsverteilung in der ganzen Zelle einstellten, die zusätzliche Ströme fließen lassen. Für diese zusätzlichen Ströme nehmen wir Strom-Spannungs-Beziehungen an, wie sie in der unbelichteten Zelle vorhanden sein würden; diese Annahme ist, wenigstens als Grenzannahme für schwache Belichtungen, durch den verhältnismäßig geringen Einfluß der Belichtung auf den von außen meßbaren Widerstand der Zelle sowie durch die weitgehende Hysteresefreiheit des beobachteten Photoeffektes experimentell gerechtfertigt; Anzeichen für das Auftreten einer Strukturstörung durch Photoelektronen im Sinne von Gudden und Pohl²⁾, die zu Sekundärströmen und Ermüdungserscheinungen führen würden, haben wir im Gebiet des Sperrschichteffektes nicht beobachtet.

Den Photostrom durch die Sperrschicht, der nach dieser Auffassung als primäre Ursache der ganzen Vorgänge angesehen werden muß, bezeichnen wir als photoelektromotorischen oder einfacher als „photomotorischen“ Strom. Veranschaulichen wir uns nun den Gesamtvorgang an einem Querschnitt durch die in Fig. 3 dar-

1) Diese Stelle wird im folgenden als „Auftrittsstelle“ bezeichnet.

2) Lichtelektrische Erscheinungen S. 156, J. Springer, Berlin 1928.

gestellte Oxydulzelle, der die Umgebung einer der Goldstrich-Elektroden 1 oder 2 wiedergibt.

Der vom Licht an der Auftreffstelle primär erzeugte photomotorische Strom I_F , dessen Richtung wir im Sinne des Elektronenstromes, also vom Oxydul zum Mutterkupfer, rechnen, hat, um sich zu schließen, verschiedene Wege. Ein Weg

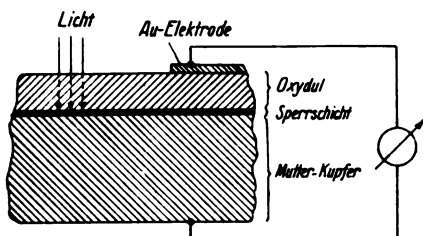


Fig. 3. Querschnitt durch die Oxydulzelle.

führt über das Mutterkupfer und das Meßinstrument (mit kleinem Widerstand) zur Gegenelektrode, dann durch das Oxydul zur anderen Seite des vom Photostrom überbrückten Teils der Sperrschicht zurück. Daneben steht dem Photostrom aber auch ein Kurzschlußweg vom Mutterkupfer durch die Sperrschicht und das Oxydul zur Oberseite der Auftreffstelle frei, also ein Weg, bei dem sich der Strom zu beiden Seiten der Auftreffstelle durch die Sperrschicht schließt. In dem Maße, wie sich der Strom auf diese beiden Wege verteilt, wird der äußere Anteil des Stromes variieren, und man sieht sofort, daß der äußere Strom I mit zunehmender Entfernung des Lichtfleckes von der Gegenelektrode nach einem bestimmten Gesetz abnehmen muß.

Zeichnen wir aus Fig. 3 ein Schaltschema heraus (Fig. 4). Als Stromquelle betrachten wir

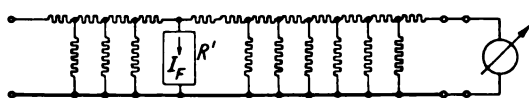


Fig. 4. Schaltschema der Oxydulzelle.

nur das photoelektrisch wirksame Stück der Sperrschicht. Der photomotorische Strom ist I_F , der innere Widerstand dieses Teils der Sperrschicht sei R' . Als Vorschaltenelement vor dem Meßinstrument haben wir einen Längswiderstand der Oxydulschicht, der pro cm für die in Betracht kommende Breite l (28 mm) und Dicke d der Oxydulschicht $\frac{w}{l} \Omega$ betrage (w = Längswiderstand der Oxydulschicht von der Dicke d pro 1 cm Breite). Als Querwiderstand haben wir einen stetig verteilten Ableitungswiderstand durch die Sperrschicht hindurch, der für die Breite des Lichtstriches $\frac{\sigma}{l} \Omega$ pro cm beträgt. (σ Ableitungs-

widerstand pro cm^2) Die Länge von der Auftreffstelle bis zum Anfang der Gegenelektrode sei x , die Länge bis zur äußeren Berandung der Photozelle ist dann $= a - x$ (a Entfernung von der Gegenelektrode zum linken Zellenrand).

Bei der Berechnung der Leitungswege im Oxydul nehmen wir die Breite des Lichtstriches unendlich klein an; der innere Widerstand R' wird dann unendlich groß. Wir haben also das Schaltbild einer Stromquelle mit unendlich großem innerem Widerstand, die zwischen „Erde“ und einer begrenzten Leitung mit dem Widerstand $\frac{w}{l} / \text{cm}$ und dem Ableitungswiderstand $\frac{\sigma}{l} \Omega / \text{cm}$ gegen „Erde“ einzuschalten ist; die eine Seite der Leitung ist offen, die andere Seite ist über das Meßinstrument kurzgeschlossen, gefragt wird nach dem Strom im Meßinstrument bei variabler Lage der Stromquelle, wobei der Widerstand des Meßinstrumentes zunächst $= 0$ angenommen sei.

Die nach allgemein bekannten Methoden durchzuführende Rechnung¹⁾ ergibt für den Strom I im Meßinstrument

$$I = I_0 \frac{\text{Co}f \left(\sqrt{\frac{w}{\sigma}} (a - x) \right)}{\text{Co}f \left(\sqrt{\frac{w}{\sigma}} a \right)} \quad (1)$$

Ist speziell $a \gg \sqrt{\frac{\sigma}{w}}$ und $\gg x \left(-\sqrt{\frac{\sigma}{w}} \right)$ wird sich später zu etwa 4 mm herausstellen —, so kann für $\text{Co}f z$ die Funktion $\frac{1}{2} \cdot e^z$ eingesetzt werden,

das Glied $e^{\sqrt{\frac{w}{\sigma}} a}$ hebt sich im Zähler und Nenner heraus, und man erhält:

$$I = I_0 e^{-\xi x} \quad (2)$$

mit

$$\xi = \sqrt{\frac{\sigma}{w}} \quad (3)$$

ξ hat hierbei die bekannte Bedeutung einer „Abklingstrecke“; in der Entfernung ξ von der oberen Elektrode ist die Photowirkung eines schmalen Lichtstreifens auf $1/e$ abgesunken²⁾. Von (1) aus können wir durch Integration über Einzelwirkungen unendlich schmaler Lichtstriche gleicher Stärke auch ohne weiteres die Wirkung

1) Die Durchführung der Rechnung unter noch allgemeineren als den hier zugrunde gelegten Annahmen verdanke ich den Herren Mücke und Dr. Fender.

2) Daß im Grenzfall ein derartiger exponentieller Abfall des Photostromes mit der Entfernung auftreten muß, ist leicht einzusehen, da pro Längenintervall immer ein gleicher Relativbetrag des zur Verfügung stehenden Stromes durch Ableitung verloren geht.

eines Lichtstriches von der endlichen Breite b angeben, dessen Mittellinie die Abszisse x_0 hat. Setzt man den von einem Elementarstrich der Breite $\hat{c}x$ herrührenden photomotorischen Strom $\hat{c}I_F = i_F \hat{c}x$ (i_F spezifischer photomotorischer Strom), so wird:

$$I = \int_{x_0 - \frac{b}{2}}^{x_0 + \frac{b}{2}} i_F e^{-\frac{x}{\xi}} \hat{c}x = i_F b \frac{e^{\frac{b}{2\xi}} - e^{-\frac{b}{2\xi}}}{\frac{b}{\xi}} \cdot e^{-\frac{x_0}{\xi}}$$

oder

$$I = I_F \cdot \frac{\sin \frac{b}{2\xi}}{\frac{b}{2\xi}} \cdot e^{-\frac{x}{\xi}} \quad (4)$$

Hierbei ist wieder x statt x_0 gesetzt und der Strom $i_F \cdot b$ mit I_F bezeichnet. Man erkennt, daß auch hier das einfache Exponentialgesetz gilt; nur in dem konstanten Faktor des Gesetzes macht sich die Breite des Lichtstriches geltend, indem bei endlicher Breite b statt des Stromes $I_F = i_F \cdot b$ ein größerer Faktor auftritt. Solange allerdings $\frac{b}{2\xi}$ nicht größer als 1 wird, sind die Abweichungen sehr klein, da unterhalb 1 ja $\sin x \sim x$ ist. Bei unseren Versuchen ($b \sim 0,5$ mm, $\xi \sim 4$ mm) ist diese Bedingung erfüllt; ebenso sind, wenigstens für die Abtastungen auf der rechten Seite des Striches 1, die oben eingeführten Bedingungen für a erfüllt, so daß man hier mit der einfachen Formel (2) rechnen kann.

Ein Blick auf die Kurve (Fig. 2) lehrt, daß zwischen etwa 1,5 und 13 mm Abstand rechts von Strich 1 tatsächlich ein Abfall des Photostromes von ungefähr exponentiellem Charakter vorhanden ist. Der beobachtete Strom ist zwar nicht der Kurzschlußstrom, sondern ein Strom mit endlichem Instrumentenwiderstand (Widerstand R der Zelle von Strich 1 aus etwa 1700 Ω , Widerstand R_a des Instrumentes 100 Ω); das hat jedoch, wie eine einfache Überlegung ergibt, auf die Relativwerte keinen Einfluß. In der unmittelbaren Umgebung der Striche ($\pm 1,5$ mm) machen sich Schattenwirkungen, Ungenauigkeiten der Begrenzung und Orientierung und vielleicht auch ein entgegengesetzt gerichteter Photoeffekt bemerkbar; dies Gebiet wird also aus der Diskussion auszuschneiden sein. Immerhin ermöglicht das Absinken auf etwa $1/10$ innerhalb des genannten Bereiches schon eine hinreichend genaue Nachprüfung des Exponentialcharakters der Kurve.

Zu dem Zweck sind in Fig. 5 die auf der rechten Seite von Strich 1 gemessenen Strom-

werte in logarithmischer Skala (jedoch mit numerischer Bezifferung) als Funktion des Abstandes von der Elektrode dargestellt. Zwischen 2 und

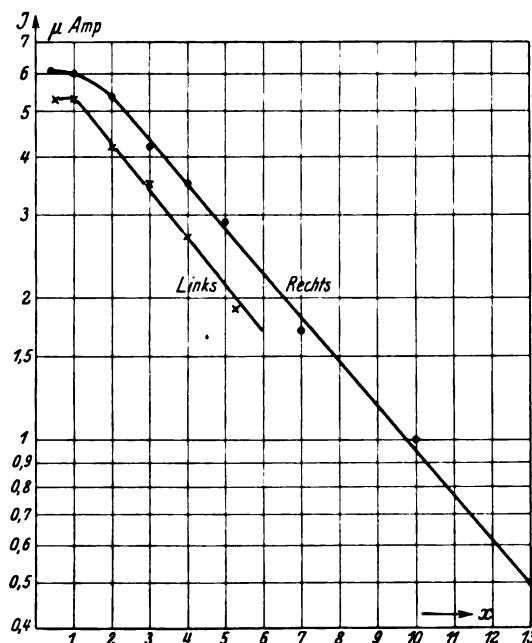


Fig. 5. Logarithmische Darstellung des Abtastversuches.

13 mm Abstand ergibt die Auswertung innerhalb der Fehlergrenzen eine gerade Linie, also eine Bestätigung des berechneten Exponentialgesetzes.

Ein noch wesentlich schärferes Kriterium für die Theorie als der allgemeine Charakter der Abtastkurve bietet sich in dem Vergleich der beobachteten Abklingstrecke, die man aus Fig. 5 zu 4,5 mm abliest, mit der nach Gl. (3) berechneten. Es kommt darauf an, ob die aus Fig. 5 entnommene Abklingstrecke mit den Berechnungen von ξ übereinstimmt, die aus direkten Widerstandsmessungen zur Bestimmung von w und σ gewonnen sind.

4. Berechnung der Abklingstrecke aus Messungen der Dunkelcharakteristik.

Eine von den Photomessungen unabhängige Bestimmung von w und σ und damit der Abklingstrecke ξ ist möglich auf Grund von Stromspannungsmessungen ohne Belichtung an der betreffenden Oxydulzelle, bei denen jedoch eine Gegenelektrode gebraucht wird, deren Abmessungen in allen Dimensionen groß gegen die Abklingstrecke ξ sind. Zu dem Zweck ist auf der Versuchsplatte die dritte Gegenelektrode von den Abmessungen 10×28 mm aufgebracht.

Bestimmung von w . Der Längswiderstand w pro Einheit der Länge und Breite der

Oxydulschicht von der Dicke d hängt mit dem spezifischen Widerstand ϱ des Oxyduls durch die Beziehung zusammen:

$$w = \frac{\varrho}{d}. \quad (5)$$

Der spezifische Widerstand ϱ innerhalb des Oxyduls — wir wollen ihn im Gegensatz zu den an den Elektrodengrenzflächen auftretenden Widerständen als spezifischen Bahnwiderstand bezeichnen — scheint eine von der Orientierung, Spannung und Stromrichtung innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängige Größe zu sein. An diesem einfachen und bei unorientierten polykristallinen Substanzen fast trivialen Ergebnis hatten wir lange Zeit zu zweifeln allen Grund, da die Messungen an Kupferoxydulplatten, die durch Aufreduzieren, Aufelektrolysieren oder Aufstäuben von Metall mit Elektroden versehen waren, allen drei Annahmen zu widersprechen schienen. Erst durch Sondenmessungen gelang es, alle Abweichungen von diesen Annahmen auf Grenzflächeneffekte zurückzuführen; in keinem einzigen Fall wurde für den eigentlichen Bahnwiderstand eine Richtungs-, Spannungs- oder Orientierungsabhängigkeit nachgewiesen. Auch nach der (einwandfreien) Sondenmethode wurden allerdings bei verschieden hergestelltem massivem Kupferoxydul Unterschiede des Bahnwiderstandes etwa in den Grenzen von 1 : 100 festgestellt.

Ist F die Fläche der aufgetragenen großen Elektrode, R^+ der Grenzwert des Widerstandes $\left(\frac{\partial e}{\partial i}\right)$ bei großen positiven Flußspannungen und kann die Annahme gemacht werden, daß nur der wahre Bahnwiderstand für den Grenzwiderstand maßgebend ist, so gilt:

$$R^+ = \frac{d \cdot \varrho}{F}. \quad (6)$$

Hierbei ist wegen der Kleinheit von d gegenüber den Abmessungen von F die Streuung der Stromlinien von der begrenzten oberen zur allseitig überstehenden unteren Elektrode (der Mutterkupferplatte) vernachlässigt.

Ob die Annahme, daß R^+ nur den reinen Bahnwiderstand des Oxyduls mißt, zu Recht besteht, hängt davon ab, ob Übergangswiderstände jeder Art an den beiden Grenzflächen Mutterkupfer/Oxydul und Oxydul/Goldelektrode hinreichend vermieden sind. Hierbei kommen sowohl spannungsabhängige (unipolare) Sperrwiderstände wie, bei unvollkommenem Kontakt, Ohmsche Siebwiderstände in Frage. Gegen Sperrwirkungen an der oberen Elektrode haben wir uns experimentell zu sichern gesucht, indem wir den Teil der Versuchszelle, wo die Elektrode 3 aufgetragen ist, vorher mit dem Sand-

strahlgebläse absandeten; nach Versuchen mit massiven Oxydulplatten von etwa 600μ Dicke verschwindet hierbei die an geätzten Platten auftretende Sperrwirkung weitgehend, allerdings nicht so exakt, daß nicht Widerstände äquivalent einer Oxydulschichtdicke von einigen μ Dicke möglich wären. Auf Siebwiderstände infolge unvollkommenen Kontaktes besteht besonders an der Grenze Oxydul/Mutterkupfer Verdacht. Soweit eine Unbestimmtheit in der Ermittlung von ϱ aus (6) bleibt, liegt sie im Sinne von großer ϱ -Werte; die wahren ϱ -Werte können nur kleiner sein.

Nehmen wir den etwa durch Siebwiderstände bedingten Fehler in (6) zunächst als unbeträglich an — auf eine Kontrolle kommen wir weiter unten zurück —, so können wir w aus (5) und (6) bestimmen:

$$w = \frac{FR^+}{d^2}. \quad (7)$$

Bestimmung von σ . Bei der Bestimmung von σ , dem spezifischen Sperrschichtwiderstand bei der Vorspannung 0, ist folgendes zu beachten. Würde der Strom einer der begrenzten oberen Elektroden 1 bis 3 nur senkrecht durch die Oxydulschicht hindurch zum Mutterkupfer fließen,

so würde der Differentialquotient $\left(\frac{\partial e}{\partial i}\right)_{e=0}$ (∂e und ∂i kleine Spannungs- und zugehörige Stromvariation bei Dunkelheit) direkt die Summe von Bahn- und Sperrschichtwiderstand, bezogen auf die betreffende Elektrodenfläche, liefern. Da sich ferner dieser Wert als groß gegen den Wert von $\frac{\partial e}{\partial i}$ bei großen positiven Vorspannungen, also groß gegen den Bahnwiderstand erweist (bei den untersuchten Zellen 30—100 mal so groß), so wäre es erlaubt, mit einem zu vernachlässigenden Fehler die Größe σ aus dem gemessenen Bahnwiderstand $\left(\frac{\partial e}{\partial i}\right)_{e=0} = R^0$ nach der Gleichung:

$$R^0 = \frac{\sigma}{F}$$

zu berechnen.

Hier ist jedoch der Einfluß des Randes vernachlässigt. Wegen der guten Bahnleitfähigkeit des Oxyduls und der schlechten Leitfähigkeit der Sperrschicht breitet sich ein nicht unerheblicher Teilstrom von den Rändern der Elektroden durch die Oxydulschicht seitwärts aus, und es kommt dadurch eine zusätzliche Leitfähigkeit zustande, die bei ebenen Elektrodenrändern, bis auf gewisse Korrekturglieder, durch die Leitfähigkeit einer Randschicht von der Breite ξ quer durch die Sperrschicht hindurch wieder-

gegeben werden kann¹⁾. Ist U der Umfang des Randes und wird der Einfluß der Ecken vernachlässigt, so gilt also für den reziproken Widerstand einer Elektrode angenähert die Gleichung:

$$\frac{1}{R^0} = \frac{F + U\xi}{\sigma}, \quad \sigma = R^0(F + U\xi). \quad (8)$$

Indem man Gl. (8) nacheinander auf die Elektroden 3 und 1 anwendet und die beiden Gleichungen miteinander kombiniert, gelangt man zu der Beziehung:

$$\sigma = R_3^0 F_3 \vartheta_3. \quad (8a)$$

Hier ist ϑ_3 ein Zahlenfaktor, der angibt, in welchem Verhältnis die Elektrodenfläche F_3 zu vergrößern ist, um unter Berücksichtigung der Randableitungen die „effektive Elektrodenfläche“ zu erhalten (für die Vorspannung 0).

ϑ_3 hat den Wert:

$$\vartheta_3 = \frac{1 - \frac{F_1 U_3}{F_3 U_1}}{1 - \frac{U_3 R_3^0}{U_1 R_1^0}} \quad (9)$$

und strebt, wie es sein muß, mit wachsender Elektrodenfläche F_3 ($F_3 \gg F_1$; also auch $R_1^0 \gg R_3^0$) dem Wert 1 zu.

Durch Kombination von (8a) mit der ebenfalls auf die Elektrode 3 angewandten Gleichung

(7) erhält man für $\xi = \sqrt{\frac{\sigma}{w}}$ den Ausdruck ($\xi = \xi'$):

$$\xi' = d \sqrt{\frac{R_3^0}{R_3^+} \cdot \vartheta_3}. \quad (10)$$

Eine Unsicherheit der Bestimmung von ξ nach dieser Methode liegt, wie oben bemerkt, in der Ermittlung des wahren, von Sieb- und Sperrwiderständen freien R^+ -Wertes der Elektrode 3. Da die R^0 -Widerstände groß gegen die R^+ -Widerstände sind, sind diese etwaigen Zusatzwiderstände bei der Bestimmung der R^0 sicher zu vernachlässigen, und es ist daher eine ξ -Bestimmung erwünscht, die sich nur auf die R^0 -Werte stützt. Dies ist, wie aus Gl. (8) hervorgeht, dadurch möglich, daß sich die von ξ abhängige Randableitung bei verschiedenen großen Elektroden in verschiedenem Maße auswirkt. Indem wir (8) wieder auf die Elektroden 1 und 3 anwenden, σ eliminieren und nach ξ auflösen, erhalten wir ($\xi = \xi''$)

$$\xi'' = \frac{F_3 - F_1 \frac{R_1^0}{R_3^0}}{U_1 \frac{R_1^0}{R_3^0} - U_3} \quad (11)$$

1) Die strenge Theorie dieser Phänomene, zurückgeführt auf bekannte Beziehungen an Kettenleitern, wird demnächst in einer Veröffentlichung der Herren Kerschbaum und v. Auwers gelegentlich einer allgemeinen Untersuchung über derartige Photozellen in den Ann. d. Phys. gegeben werden.

Diese Bestimmung wird am genauesten, wenn bei der einen Elektrode die Randableitung groß gegen die Flächenableitung ist, bei der anderen umgekehrt. Das ist bei den benutzten Elektroden (Breite 0,5 und 10 mm) und den auftretenden Abklingstrecken (1,2–4,5 mm) annähernd der Fall. In Fig. 6 ist für die angegebenen Dimen-

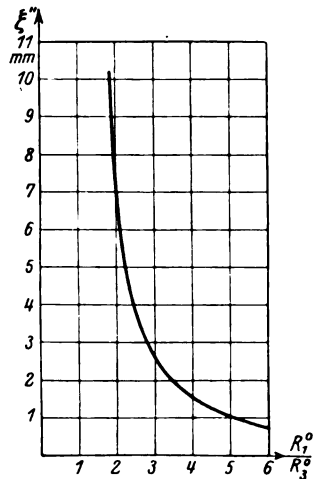


Fig. 6. Kurve zur Ermittlung von ξ'' .

sionen der Elektroden 1 und 3 der Wert von ξ'' in Abhängigkeit von $\frac{R_1^0}{R_3^0}$ graphisch dargestellt.

Man erkennt, daß die Bestimmung von ξ'' für Verhältnisse R_1^0/R_3^0 unter 2,5 ziemlich ungenau wird. Die Variation der Breite b_1 von 0,5 auf 1 mm bedingt, wie man durch das Eintragen der betreffenden Nebenkurven findet, im ganzen Bereich eine Variation von etwa $\pm 0,3$ mm.

Gemessen wurden an der Zelle V_1 folgende Werte:

$$\begin{aligned} R_3^+ &= 0,91 \, \Omega \\ R_1^0 &= 1690 \, \Omega \\ R_3^0 &= 670 \, \Omega \\ d &= 75 \, \mu = 7,5 \cdot 10^{-3} \, \text{cm} \\ b_1 &= 0,43 \, \text{mm} = 4,3 \cdot 10^{-2} \, \text{cm} \\ b_3 &= 10 \, \text{mm} = 1 \, \text{cm} \\ l &= 28 \, \text{mm} = 2,8 \, \text{cm} \\ U_1 &= 57 \, \text{mm} = 5,7 \, \text{cm}; F_1 = 0,12 \, \text{cm}^2 \\ U_3 &= 76 \, \text{mm} = 7,6 \, \text{cm}; F_3 = 2,8 \, \text{cm}^2. \end{aligned}$$

Daraus berechnet sich zunächst nach (9):

$$\vartheta_3 = 1,94$$

und damit nach (10):

$$\xi' = 2,84 \, \text{mm}.$$

Andererseits findet man $R_1^0/R_3^0 = 2,53$, also nach Fig. 6:

$$\xi'' = 3,8 \, \text{mm}.$$

Der aus den rein photoelektrischen Abtastmessungen ermittelte ξ -Wert war $4,5 \pm 0,5 \text{ mm}^1$; berücksichtigt man die Fehlergrenzen der statisch ermittelten R -Werte, die Möglichkeit einer gewissen Materialverschiedenheit an den Elektroden 1 und 3 sowie die Vernachlässigung der Kanteneffekte, so kann man feststellen, daß die Übereinstimmung von Theorie und Rechnung für den Vergleich von $\xi_{\text{beob.}}$ mit ξ'' innerhalb der Fehlergrenzen eine befriedigende ist. Bei der völligen gegenseitigen Unabhängigkeit der Widerstandsmethode und der photoelektrischen Bestimmungsmethode darf diese Übereinstimmung als überzeugender Beweis für die Richtigkeit der gemachten Annahmen angesehen werden.

Der aus der R_3^+ -Messung berechnete Wert ξ' ergibt sich dagegen um etwa den Faktor 0,63 zu klein. Wir hatten oben bemerkt, daß jeder zusätzliche Sperr- oder Siebwiderstand beim Übergang zwischen Oxydul und Elektrode einen scheinbar zu kleinen Wert für ξ ergeben müßte. Wir werden also aus dem tatsächlichen Auftreten eines solchen Verkleinerungsfaktors auf die Realität solcher in der Flußrichtung noch bestehender Siebwiderstände schließen; der Vergleich der R_1^+ - und R_3^+ -Messungen, in die die Zusatzwiderstände an der oberen und unteren Elektrode verschieden eingehen, läßt hier, wie in anderen Fällen, den Schluß zu, daß es sich um in der Flußphase übrigbleibende Übergangswiderstände (Siebwiderstände) an der eigentlichen Sperrschichtgrenze, also der Grenze von Mutterkupfer und Oxydul handelt. Indem man den wahren Bahnwiderstand aus dem photoelektrisch beobachteten ξ -Wert und dem nach (8a) zweifelsfrei zu ermittelnden σ -Wert nach (3) berechnet und von dem gemessenen abzieht, findet man für den zusätzlichen Siebwiderstand R_s eine äquivalente Oxydulschichtdicke von etwa 60μ , also von ähnlicher Größe wie der Bahnwiderstand (bei der hier vorhandenen Schichtdicke von 75μ). In anderen Fällen spielt der Siebwiderstand noch eine bedeutend größere Rolle, so daß wir uns bei der Auswertung der weiteren Messungen im wesentlichen auf die von dieser Unsicherheit freie Bestimmung nach (11) beschränken werden.

5. Weitere Abtastmessungen ohne Vorspannung.

In Fig. 7 ist in derselben Darstellungsweise wie in Fig. 5 eine Abtastmessung mit einem

¹⁾ Der dazu gehörige R_1^0/R_3^0 -Wert wäre 2,3 statt 2,53 (beobachtet).

0,4 mm breiten Lichtstrich auf der linken Seite der Elektrode 3 von derselben Zelle V_1 wiedergegeben.

Man findet wieder das Exponentialgesetz, hier innerhalb eines Intervalls von etwa 1 : 30, bestätigt; die bei etwa 6 mm auftretende Parallelverschiebung der Kurve zu etwa 20 Proz. höheren Werten ist dadurch bedingt, daß an dieser Stelle die Grenze von dem gesandeten Gebiet der Oxy-

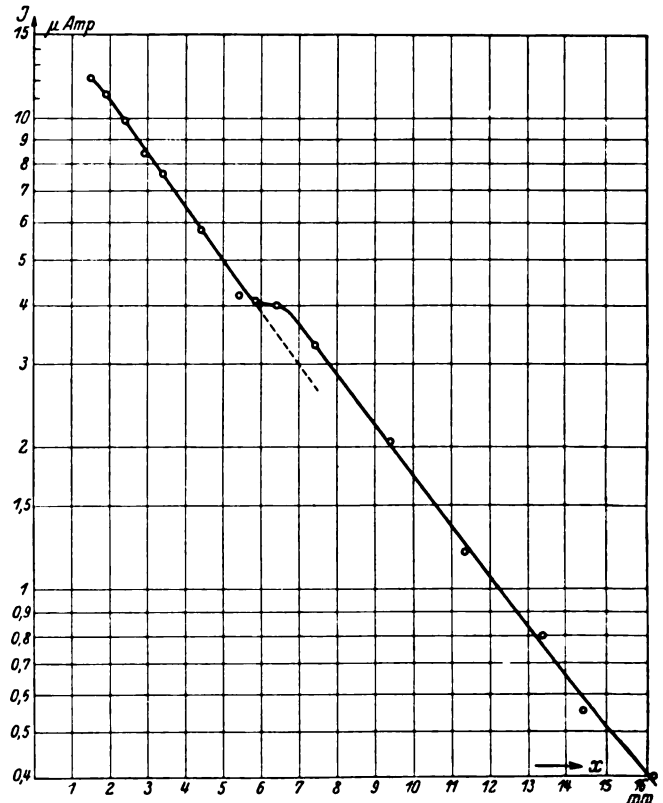


Fig. 7. Abtastmessung an Elektrode 3 von Zelle V_1 .

duloberfläche (mit stärkerer diffuser Reflexion) zu dem ungesandeten (geätzten) Gebiet überschritten wird. Die beobachtete Abklingstrecke ist innerhalb der ganzen Meßreihe konstant = 4,0 mm, in hinreichendem Einklang mit der Messung an der Strichelektrode 1 (4,5 mm) und der Berechnung (3,8 mm).

An der Versuchszelle V_2 , die ebenso behandelt ist wie V_1 , nur daß hier die Gesamtoberfläche der Zelle gesandet ist, wurde an der Strichelektrode 1 ebenfalls das exponentielle Abklinggesetz bestätigt; gemessen wurde in einem Stromintervall etwa 10 : 1 rechts, etwa 2 : 1 links des Strichs. Die Abklingstrecken sind rechts 3,3, links 4,3 mm; das bewertete Mittel ist etwa 3,7 mm.

Die Widerstandsmessungen ergeben bei dieser Zelle die Werte $R_1^0 = 1330$, $R_3^0 = 600 \Omega$, also $R_1^0/R_3^0 = 2,22$. Daraus liest man nach Fig. 4

einen ξ'' -Wert von etwa 4,8 mm ab, der diesmal also etwas größer ist als der beobachtete ξ -Wert. Die Messung von R_3 und der Vergleich von $\xi_{\text{beob.}}$ mit dem daraus nach (10) berechneten ξ' -Wert führt zur Annahme eines restlichen Siebwiderstandes im Flußgebiet mit einer äquivalenten Oxydulschichtdicke von etwa 130 μ .

Die Zellen VI₁ und VI₂ wurden einer anderen Glühbehandlung unterworfen als die Zellen V. Während die Zellen V nach Bildung der Oxydulschicht bei etwa 1000° C einen Nachglühprozeß bei etwa 500° durchmachten, der zur Bildung einer schwarzen Oxydschicht führte, und dann abgeschreckt und abgeätzt wurden, sind die Zellen VI sofort von etwa 1000° abgeschreckt; sie zeigen keine primäre Oxydulbildung, sondern eine glänzende rote Oberfläche. Von Zelle VI₁ ist wieder nur die Umgebung der großen Elektrode 3 gesandet, während VI₂ total gesandet ist.

Fig. 8 zeigt die Abtastmessungen an der rechten Seite der Strichelektrode 1 von Zelle VI₁.

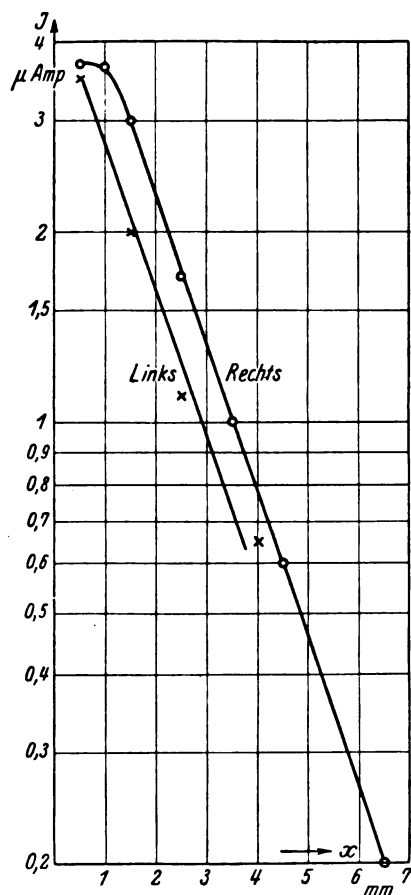


Fig. 8. Zelle VI₁, ohne Zwischenglühlung.

Es gilt wieder das Exponentialgesetz, die Abklingstrecke $\xi_{\text{beob.}}$ ist 1,8 mm. Die Höchstwerte der Photoströme sind etwa halb so groß wie bei

den gleichen Elektroden an den Zellen V, der innere Widerstand ist jedoch bedeutend größer, so daß die photoelektrische Leistungsfähigkeit dieser Zellen, falls der hohe Widerstand wirklich ausgenutzt werden kann, eher größer ist als bei den Zellen V.

Weitere Messungen an derselben Elektrode, die mit monochromatischem Licht von der Wellenlänge 6000 Å durchgeführt wurden, um die Chromasie der Lichtstrichfigur zu vermeiden, ergaben links und rechts des Strichs 1 dieselbe Abklingstrecke von 1,8—1,9 mm. Dagegen zeigte eine über das Stromverhältnis 1 : 400 ausgehende Abtastmessung links neben dem Elektrodenstrich 3 eine etwas kleinere Abklingstrecke von 1,45—1,55 mm, die zweifellos auf Materialverschiedenheiten zurückgeführt werden muß. (Es zeigt sich bei der ganzen Zelle eine systematische allmähliche Verkleinerung der Abklingstrecke von links nach rechts.) Auch bei dieser Messung wird die Grenze gesandet-ungesandet überschritten; der Unterschied beträgt hier etwa 60 Proz. zugunsten der nicht gesandeten Fläche. Bei dem glasigen, klaren Charakter der abgeschreckten Schicht ist dieser größere Unterschied gegenüber dem Vergleich von gesandeter und geätzter Schicht bei Zelle V₁ (20 Proz.) wohl verständlich.

Die gemessenen Widerstände waren bei Zelle VI₁: $R_1^0 = 8700 \Omega$, $R_3^0 = 2730 \Omega$, also $R_1^0/R_3^0 = 3,15$. Also nach Fig. 6: $\xi'' = 2,3$ mm, etwas größer als $\xi_{\text{beob.}} = 1,8$ mm. Die Messung von R_3^+ und der Vergleich von $\xi_{\text{beob.}}$ mit ξ' zeigt, daß hier viel höhere Siebwiderstände (äquivalent etwa 900 μ Oxydulschichtdicke) auftreten; dies ist der Hauptgrund, der diese Zelle für Gleichrichterwirkung wesentlich ungeeigneter macht als die getemperte Zelle.

An der Zelle VI₂ wurde an Strich 1 in einem Stromintervall von 1 : 20 eine Abklingstrecke $\xi_{\text{beob.}} = 2,15$ mm festgestellt. Die Berechnung aus den Widerständen $R_1 = 6600 \Omega$, $R_3^0 = 2500 \Omega$ ergibt $\xi'' = 3,15$ mm, unter Benutzung einer Widerstandsmessung an der Elektrode 2 dagegen $\xi'' = 2,2$ mm, also im ganzen hinreichende Übereinstimmung mit $\xi_{\text{beob.}}$. Die äquivalente Schichtdicke des Siebwiderstandes aus der R_3^+ -Messung ergibt sich hier zu etwa 550 μ .

Weitere Messungen an einer Zelle II₂, die ähnlich wie die Zellen V hergestellt war, jedoch aufelektrolysierte Cu-Striche ($b_1 = b_2 = 60 \mu$) statt der aufgestäubten Goldstriche aufwies, ergaben an Strich 1 Abklingstrecken von etwa 1,35 mm. Beobachtet wurden Widerstände $R_1^0 = 730 \Omega$, $R_3^0 = 275 \Omega$, hieraus $\xi'' = 1,68$ mm. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Eine ebenso hergestellte Zelle II₄ ergab an den Elektroden 1 und 2 die Werte $R_1^0 = R_2^0 = 710 \Omega$,

$R_3^0 = 145 \Omega$, daraus $\xi'' = 1,2$ mm. Abtastmessungen wurden an II_4 nicht gemacht. Die R_3^+ -Messungen an II_2 und II_4 ergaben für den Siebwiderstand äquivalente Oxydulschichtdicken von etwa 150μ .

In Tabelle I sind schließlich die R^0 - und R^+ -Messungen an sämtlichen Zellen und Elektroden, soweit sie durchgeführt sind, zusammengestellt.

Tabelle I.

Zelle	R_1^+	R_1^0	R_2^+	R_2^0	R_3^+	R_3^0
V_1	340	1690	330	1800	0,91	670
V_2		1330			1,95	600
VI_1	2600	8700			105	2730
VI_2		6600	560	8000	47	2500
II_2	37	730			3,85	172
II_4	55	710	55	710	3,82	145

Aus dieser Tabelle ist die leidliche Übereinstimmung der Widerstandswerte an entsprechenden Elektroden gleicher Herstellungsart zu sehen; die neu eingetragenen Daten R_1^+ und R_2^+ erlauben jedoch, zusammen mit den R_3^+ und den bekannten Flächengrößen der Elektroden, noch Rückschlüsse auf den Ort der zusätzlichen Widerstandswirkung im Flußgebiet, von der wir wiederholt gesprochen haben. Auch hier sind, wenigstens bei den Zellen VI und II, die Widerstände nicht den Flächen umgekehrt proportional, sondern bei den dünnen Elektroden relativ kleiner als bei den breiten. Wir gehen auf die Verhältnisse nicht im einzelnen ein, sondern bemerken nur, daß auf Grund einer Abklingstreckenüberlegung, ganz analog der bei den R^0 -Widerständen, festgestellt werden kann, daß die beobachteten zusätzlichen Siebwiderstände zum überwiegenden Teil an der Grenze von Oxydul und Mutterkupfer liegen müssen.

6. Abtastmessungen bei verschiedenen Vorspannungen.

Durch Widerstandsmessungen an Kupfer-Kupferoxydulzellen ist festgestellt, daß der spezifische Sperrschichtwiderstand σ von der Vorspannung stark abhängt; bei den besten Gleichrichterzellen ändert er sich von etwa -2 bis $+0,5$ Volt ungefähr im Verhältnis $1000:1$; darauf beruht ja die Gleichrichterwirkung. Es lag nahe, die dadurch bedingte Variation der Abklingstrecke zu untersuchen; bei negativen Vorspannungen (Oxydul negativ gegen Mutterkupfer) war eine bedeutend längere Abklingstrecke zu erwarten als im Gebiet positiver Vorspannungen.

Die Durchführung dieses einfachen Gedankens hat allerdings mit einer prinzipiellen und einer experimentellen Schwierigkeit zu rechnen. Prinzipiell ist zu berücksichtigen, daß die Vergrößerung oder Verkleinerung der Abklingstrecke nur in solchen Entfernungen von der Elektrode zu erwarten ist, die selbst von der Größenordnung der Abklingstrecke sind; darüber hinaus ist, wie bei den entsprechenden Kettenleitern, die angelegte statische Spannung ihrerseits auf Bruchteile der zwischen den Elektroden liegenden Spannung abgeklungen, und es ist dann mit einem Übergehen in die normale Abklingstrecke ohne Vorspannung zu rechnen. Experimentell bietet die Messung statischer Photoströme in Überlagerung mit statischen Spannungsströmen größere Schwierigkeiten, sobald die Photoströme erheblich kleiner als die Spannungsströme werden; das verhindert die Feststellung der sehr kleinen Abklingstrecken, wie sie bei höheren positiven Spannungen zu erwarten wären. Ferner ist gerade das der Elektrode unmittelbar benachbarte Gebiet, in dem sich die Vergrößerung der Abklingstrecke besonders bemerkbar machen sollte, durch Unschärfe der Elektrodenbegrenzung, der Lichtstrichfigur und der gegenseitigen Orientierung beider Längsachsen experimentell unsicher; zufällig wurden diese Messungen auch gerade an einer Zelle (II_2) vorgenommen, die eine kleine Normalabklingstrecke ($1,35$ mm) besaß.

Immerhin geht aus Fig. 9, in der die Messungen rechts und links der Strichelektrode 1 zur Konstruktion gemeinsamer Abklinggeraden vereinigt sind, deutlich eine Variation der Neigung, also eine Veränderung der Abklingstrecke mit Variation der Vorspannung hervor. Die mittleren Abklingstrecken sind für

Vorspannung	$\xi_{\text{beob.}}$
$-0,4$ Volt	1,9 mm
$-0,05$ „	1,6 „
0 „	1,35 „
$+0,05$ „	1,25 „

Einigermaßen geradlinig werden die Kurven erst außerhalb etwa 1 mm Abstand von der Koinzidenzlage, d. h. bei $0,5$ mm breitem Elektroden- und Lichtstrich, bei etwa $0,5$ mm mittlerem Abstand von Elektrodengrenze und Lichtstrichgrenze. Es sind also, wenigstens bei der positiven Vorspannung mit ihrer kleinen Abklingstrecke, nur Teileffekte, die man noch mißt, so daß sich ein Vergleich mit den Variationen von σ , das bei den genannten Spannungen ungefähr im Verhältnis $27:10:7,5:4,5$ absinkt, kaum lohnt. Immerhin sieht man, daß unter den genannten Vorbehalten die Messungen mit dem Gesetz $\xi \propto \sqrt{\sigma}$ ziemlich in Einklang stehen dürften.

Zur Beurteilung der interessanten Frage, ob die Verschiedenheit der Werte etwa bei 1 mm

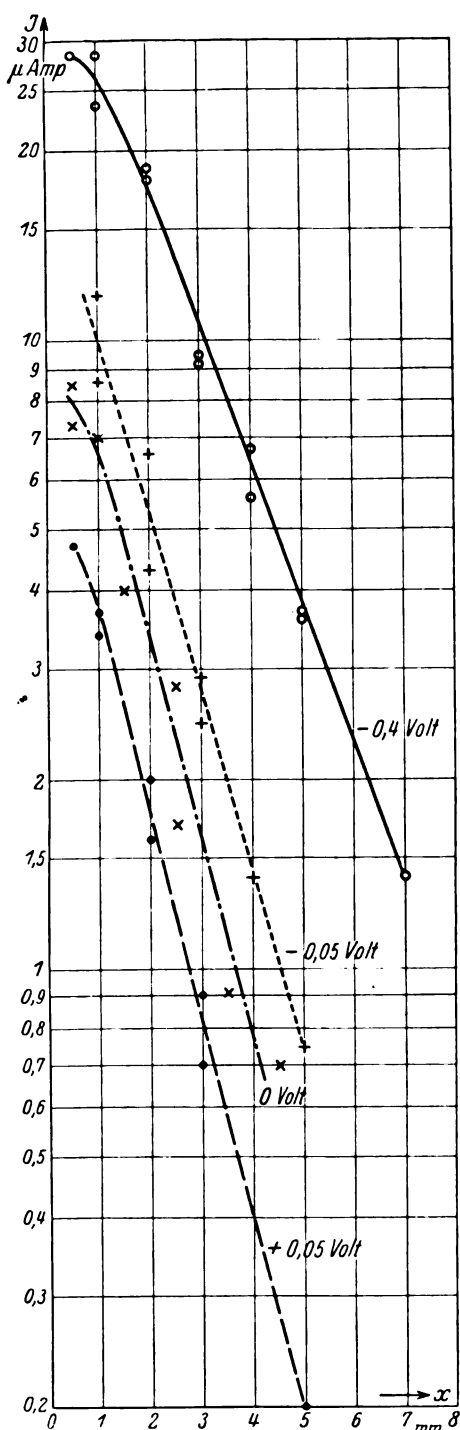


Fig. 9. Abtastmessungen bei verschiedenen Vorspannungen an Zelle II₂.

Abstand (d. h. 0,75 mm Entfernung Elektrodenrand-Lichtstrichmitte) ausschließlich auf das verschieden schnelle Abklingen von einem gleichen

Grenzwert aus zurückzuführen ist, oder ob auch der photomotorische Strom selbst von der Vorspannung abhängt, reichen die Messungen nicht aus. Nach andern Methoden gewonnene Resultate zu dieser Fragestellung werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

7. Ausblick¹⁾.

Die Frage nach dem Entstehungsort der Photoelektronen in der beschriebenen Leiter-Halbleiter-Kombination, die in dieser Veröffentlichung so ausführlich behandelt wurde, ist nur ein kleines Glied in einer großen Kette von teilweise tiefergehenden und physikalisch interessanteren Fragen, die sich an den Effekt anknüpfen. Die Feststellung, daß in diesem einen Fall praktisch nur diejenigen Elektronen als Quelle des äußeren Photostromes wirksam sind, die eine besondere, an der Grenze von Leiter und Halbleiter ausgebildete Sperrschicht großen Widerstandes durchdrungen haben, während die im Kupferoxydul selbst erzeugten und wiederabsorbierten Photoelektronen keinen Beitrag liefern, scheint mir jedoch grundlegend für einen ganzen Fragenkomplex, der ein z. Z. noch wenig geklärtes und von den reinen Physikern meist gemiedenes Gebiet umfaßt, das Gebiet des Becquerel-Effektes und der elektromotorischen Kräfte an belichteten Kristallen²⁾. Ich erinnere hier, außer an die große Literatur des Becquerel-Effektes, an die Beobachtungen von E. Kennard und O. Dieterich an massivem Kupferoxydul mit Messingklemmen³⁾, an die Untersuchungen von H. Sheldon und H. Geiger an Argentitkristallen mit aufgesetzten Kontaktspitzen⁴⁾, endlich an die Arbeiten von Coblenz über Sulfide⁵⁾. Der Zusammenhang mit unserem Problem wird wohl am engsten berührt in der Kritik von Gudden⁶⁾: „Coblenz weist mit Recht darauf hin, daß hohe Thermokraft, Unipolarität der Leitung (Gleichrichterwirkung) und lichtelektrische Wirkung häufig zusammen auftreten, lehnt aber nach sachlicher Prüfung einen inneren Zusammenhang ab. Man könnte noch hinzunehmen, daß vielfach oder meist in diesen Fällen der Temperaturkoeffizient des Widerstandes negativ ist und vielfach der Widerstand überdies von der Spannung abhängt. Man wird wahrschein-

1) Hinzugefügt bei der Korrektur am 27. 8. 30. Der Verf.

2) Vgl. hierzu die ausgezeichnete Darstellung von R. Gudden, *Lichtelektrische Erscheinungen*, Springer 1928, bes. S. 174—195 und 267—278.

3) *Phys. Ber.* (2), **9**, 58, 1917.

4) *Proc. Nat. Ac. Am.* **8**, 161, 1922; *Phys. Rev.* (2) **22**, 461, 1923.

5) *Phys. Rev.* (2), **18**, 154, 1919; *Scient. Pap. Bur. Stand. Nr.* 486, 1924.

6) *A. a. O.*, S. 185.

lich annehmen dürfen, daß ein großer Teil dieser Erscheinungen nur durch äußere und innere Grenzflächen bedingt ist¹⁾ und muß sich hüten, in ihnen die Eigenschaften der reinen Kristalle zu sehen.“

Nachdem durch die beschriebenen Abtastversuche am Oxydulgleichrichter mit begrenzter Gegenelektrode ein Fall realisiert worden ist, wo der Photoeffekt nur an der Grenze von Halbleiter und Leiter auftritt, braucht man in der Tat nur ein kleines Stückchen weiter zu gehen, um auch den von Coblenz hervorgehobenen Zusammenhang mit der „Unipolarität der Leitung“ zu deuten. Wir wissen aus unseren Versuchen mit Gleichrichterlamellen wie mit massivem Kupferoxydul, daß hier eine „Unipolarität der Leitung“ im Innern des Kristalls nicht existiert, daß die „Unipolarität“ vielmehr immer auf die Eigenschaften einer sehr dünnen Sperrschicht zurückzuführen ist. Wir dürfen — offenbar im Einverständnis mit Gudden — dies Resultat für allgemein gültig halten. Ist es das aber, so weist eine beobachtete Unipolarität der Leitung oder ein beobachteter „spannungsabhängiger Widerstand“ (der in vielen Fällen durch Gegeneinanderschaltung zweier unipolar leitender Kombinationen erklärt werden kann) auf das Auftreten von Übergangswiderständen besonderer Art an der Grenze zweier Medien hin, die zur Folge haben, daß, ohne angelegte Vorspannung, der überwiegende Teil des gesamten in dem untersuchten Stromkreise vorhandenen Widerstandes sich auf Schichten von submikroskopischer Dicke an der Grenze der beiden Medien zusammendrängt. Darf man nun annehmen, daß der photoelektrische Mechanismus an der Grenzfläche in allen Fällen einen bestimmten, durch die Grenzfläche der beiden Medien hindurchtretenden „photomotorischen Strom“ auslöst, der von der Größe des Sperrschichtwiderstandes und von seiner Variation mit der Vorspannung in gewissen Grenzen unabhängig ist²⁾, so ist es klar, daß bei gleichem „photomotorischem Strom“ diejenige Anordnung die größte elektrische Leistung abzugeben imstande ist, die an der Grenze der beiden Medien den größten Sperrschichtwiderstand besitzt. Sinkt der Sperrschichtwiderstand auf 0 herab, so wird bei dem geringsten äußeren Widerstand der Photostrom verschwinden, da die kleinste Gegenspannung an der Grenzfläche genügt, um beliebig große Gegenströme fließen zu lassen. Und auch bei äußerem Kurzschluß werden keine Photoströme

beobachtbar sein, weil die minimalsten inneren Vorschaltwiderstände der Zellen genügen, um hinreichende Gegenspannungen an beiden Seiten der Grenzfläche auftreten zu lassen. Somit erweist sich das Auftreten einer Sperrwirkung an der Grenze der beiden Medien als notwendige Bedingung eines meßbaren Effektes, und eine solche Sperrwirkung wird bei den bekannten Schwierigkeiten in der Aufbringung extrem dünner Isolierschichten zwischen festen Medien¹⁾ bisher anscheinend von der Natur am besten und gleichmäßigsten an der Grenze zweier Medien geboten, die eine elektrische Gleichrichterwirkung gegeneinander zeigen.

Für den hier herausgeschälten physikalischen Vorgang möchte ich, speziell bei Benutzung gleichrichtender Sperrschichten, die Bezeichnung Sperrschicht-Photoeffekt vorschlagen. Wie weit sich dieser Vorgang, der in der Oxydul-Gleichrichterphotozelle wohl zum erstenmal rein verwirklicht worden ist, an anderen Leiter-Halbleiter-Kombinationen, wenn möglich mit besserem Wirkungsgrade, auffinden und technisch verwerten läßt, ist noch Ziel der Untersuchung. Für Kupferoxydul hat sich eine optisch, wenn auch nicht elektrisch, günstigere Anordnung schon finden lassen; das Licht wird nicht durch eine immerhin ziemlich viel wirksames Licht absorbierende Oxydulschicht hindurch zu der sperrenden Grenzschicht gesandt, sondern durchdringt nur eine durchscheinende, auf massives Oxydul aufgestäubte Metallschicht, hinter der, an der Grenze des Oxyduls, eine gleichrichtende Sperrschicht ausgebildet ist²⁾, während auf der Hinterseite des Oxyduls ein möglichst wenig sperrender Kontaktbelag aufliegt. Da auch hier die Elektronen primär im Kupferoxydul ausgelöst werden und durch die Sperrschicht zum angrenzenden Metall übergehen, ist die Stromrichtung umgekehrt wie bei der in der Elektrodenanordnung sonst sehr ähnlichen Kupfer-Kupferoxydulzelle mit durchscheinender Vorderelektrode, bei der der überwiegende Photostrom an der Hinterwand des Oxyduls ausgelöst wird.

Die hier veröffentlichten Versuche und Überlegungen stellen nur einen kleinen Teil der in unserem Kreise auf dem Gebiet der Sperrschichtphotozellen bisher geleisteten Untersuchungsarbeit dar; weitere Veröffentlichungen werden folgen³⁾. Viel größer aber erscheint der Bereich der bisher ungelösten Fragen und Aufgaben.

1) Von uns gesperrt gedruckt.

2) Vgl. hierzu auch eine kürzlich in den „Naturwissenschaften“ 18. S. 832. 1930 erschienene vorläufige Mitteilung von H. Kerschbaum.

1) Vgl. hierzu die Versuche von M. Volmer, 1917.

2) Vgl. die Notiz von E. Duhme u. W. Schottky, Die Naturwissenschaften 1930, S. 375.

3) Vgl. Anm. S. 919.

Die experimentellen Grundlagen der vorliegenden Arbeit verdanke ich den Mitarbeitern des Zentrallaboratoriums der Siemens & Halske AG. und des Forschungslaboratoriums des Siemenskonzerns. Außer den im Text genannten Herren möchte ich an dieser Stelle noch Herrn Dr. Duhme und Herrn Dr. Waibel vom Forschungslaboratorium für ihre Mitarbeit, besonders bei Herstellung der Versuchszellen, danken.

Zusammenfassung.

1. An Kupferplatten mit aufgewachsener Oxydulschicht wurde auf der Oberseite der Oxydulschicht eine geradlinig begrenzte Gegenelektrode aufgebracht und ohne angelegte Vorspannung der Photostrom zwischen Mutterkupfer und Gegenelektrode gemessen. Belichtet man mit einem dem Elektrodenrand parallelen dünnen Lichtstrich, so klingt der Photostrom mit wachsender Entfernung des Lichtstriches vom Elektrodenrand nach einem Exponentialgesetz ab. Die beobachteten Abklingstrecken ξ_{beob} liegen in der Größenordnung von einigen mm; die Elektronen fließen hierbei vom Mutterkupfer durch das Meßinstrument zur Gegenelektrode.

2. Die theoretische Deutung dieses Gesetzes ergibt sich aus der Annahme, daß der Photostrom an der Grenze von Oxydul und Mutterkupfer erzeugt wird, nachdem das auffallende Lichtbündel die Oxydulschicht durchdrungen hat. Die in der Nähe dieser Grenze im Kupferoxydul ausgelösten Photoelektronen durchlaufen die dort vorhandene Sperrschicht; dieser „photomotorische Strom“ vermag sich entweder über Meßinstrument und Gegenelektrode oder zu beiden Seiten der Auftreffstelle durch die Sperrschicht hindurch zu schließen.

3. Die Auswertung dieses Ansatzes führt auf ein Schaltschema, bei dem das Meßinstrument am Ende eines aus Längs- und Querwiderständen zusammengesetzten Kettenleiters liegt, in dem an variabler Stelle ein erzeugender Strom von konstanter Stärke wirksam ist. Man berechnet in Übereinstimmung mit dem Abtastbefund einen exponentiellen Abfall des Meßinstrumentenstromes mit wachsender Entfernung des Erzeugungsortes, wobei die berechnete

Abklingstrecke dieses Gesetzes $\xi' = \sqrt{\frac{\sigma}{w}}$ wird (σ Sperrwiderstand pro cm^2 , w Längswiderstand der Leitung pro cm Breite und Länge).

4. Die so berechnete Abklingstrecke läßt sich prinzipiell aus einfachen Widerstandsmessungen an der Oxydulzelle bestimmen. σ ist praktisch gleich dem Querwiderstand der Oxydulzelle mit unbegrenzter Gegenelektrode, pro cm^2 und ohne Vorspannung. w ist durch den spezifischen Wi-

derstand des Oxyduls und die Dicke der Oxydulschicht gegeben.

5. Da der spezifische Widerstand des Oxyduls von Zelle zu Zelle variiert und eine sichere direkte Bestimmung aus Querwiderstandsmessungen wegen gewisser auch im Flußgebiet noch vorhandener Sperrreffekte nicht möglich ist, wird ein anderer Effekt zur unabhängigen Bestimmung von ξ herangezogen. Die starke o-Volt-Sperrwirkung an der Grenze Oxydul-Mutterkupfer, zusammen mit der guten Leitfähigkeit des Oxyduls, bedingt bei einfachen Stromspannungsmessungen eine scheinbare Verbreiterung begrenzter Elektroden um eben dieselbe Strecke ξ . Der Vergleich der o-Widerstände einer sehr schmalen und einer breiten Gegenelektrode erlaubt, die Breite dieses Randes und damit eine Größe ξ'' durch reine Widerstandsmessungen festzustellen.

6. Die Werte ξ'' und ξ_{beob} sind bei den untersuchten Zellen nach der Herstellungsart verschieden, stimmen aber untereinander innerhalb der Fehlergrenzen (etwa 30 Proz.) überein. Damit ist nachgewiesen, daß es sich bei dem untersuchten Effekt tatsächlich um einen „Sperrschicht-Photoeffekt“ handelt im Sinne einer Anfang 1928 vom Verfasser eingeführten Arbeitshypothese.

7. Die spontanen Photoströme bei günstiger Lage des Lichtstriches unterscheiden sich bei den Zellen verschiedener Herstellungsart nur wenig (V : VI : II etwa wie 1 : 0,75 : 1,25). Der lineare photoelektrische Wirkungsgrad (proportional dem Photostrom und der Wurzel aus dem inneren Widerstand) ist bei den nicht getemperten Zellen VI trotz etwas kleinerer Photoströme am günstigsten (V : VI : II etwa wie 1 : 1,65 : 0,85).

8. Aus dem Vergleich der Widerstandsmessungen im Flußgebiet an verschiedenen breiten Gegenelektroden wird auf die unter 5. erwähnte Existenz restierender Widerstände (Siebwiderstände?) an der Sperrschichtgrenze auch bei hohen Flußspannungen geschlossen. Die restierenden Sperrwiderstände entsprechen bei den 3 Zellentypen V, VI und II etwa Oxydulschichtdicken von 130, 700 und 280 μ .

9. Messungen bei variabler Vorspannung und dadurch variiertem Sperrschichtwiderstand ergaben, wie erwartet, eine Vergrößerung der Abklingstrecke mit wachsendem Sperrwiderstand.

10. Auf die Bedeutung der vorliegenden Untersuchung für die allgemeine Theorie des Sperrschicht-Photoeffektes wird hingewiesen. Der Zusammenhang zwischen „unipolarer Leitung“ und Photoeffekt an den Elektroden von kristallinen Halbleitern wird erläutert.

(Eingegangen 7. August 1930.)

Über die „quantifizierte Rotation der Atome“.

Von Enrique Loedel-Palumbo.

In Arbeiten, welche kürzlich in dieser Zeitschrift erschienen sind, stellt Loyarte, gestützt auf Übereinstimmungen, welche er beobachtet hatte, die Hypothese auf, daß die Atome der Elemente, speziell des Quecksilbers, Thalliums und Kaliums eine Rotationsbewegung haben, deren Energie auf dieselbe Weise sprunghaft wechselt wie der Rotator mit freier Achse der Quantenmechanik.

Im folgenden werden wir beweisen, daß die Übereinstimmungen, welche durch Loyarte und seine Mitarbeiter festgestellt wurden, ganz und gar zufällig sind, oder auch, daß diese Übereinstimmungen nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu erwarten waren.

Nennen wir ν die Wellenzahl, welche zur Emission einer Spektrallinie eines Atoms gehört, bedingt durch die Variation seiner äußeren Elektronenanordnung. Ferner sei $\Delta\nu$ die Wellenzahl, welche nach Loyarte zur Variation eines Quantums der Energie des Atoms gehört, wenn man dieses als Rotator betrachtet. Wenn zur gleichen Zeit, in der die Energie des Atoms variiert, bedingt durch die Beschaffenheit seiner Elektronen, sich eine Änderung in der Rotationsenergie ergibt, so wird die Aussendung einer Linie von einer Wellenzahl ν' auftreten, so daß:

$$\nu' = \nu \pm \Delta\nu.$$

Im allgemeinen kann die Rotationsenergie noch in ihren ganzen Vielfachen auftreten, so daß allgemeiner:

$$\nu' = \nu \pm n \Delta\nu.$$

Wenn man annimmt, daß n nur die Werte 1, 2 und 3 für jede bekannte Linie des Spektrums eines Elementes annehmen kann, wenn außerdem diese Linie durch die Variation der äußeren Energie des Atoms hervorgerufen ist, so würden hierdurch 6 neue „Rotationslinien“ entstehen, welche zur primären Linie einen Abstand von $\pm \Delta\nu$, $\pm 2\Delta\nu$, $\pm 3\Delta\nu$ haben.

Hiernach müßten die Spektralserien mehrmals wiederholt sein, und die Abstände in der Wellenzahl zwischen den einen Linien und den anderen müßten einer Konstanten gleich sein, welche ein ganzes Vielfaches von $\Delta\nu$ beträgt.

Für Quecksilber nimmt Loyarte $\Delta\nu = 11316 \text{ cm}^{-1}$. Sehen wir ein Beispiel an, welches wir einer der Tabellen von Loyarte (7) entnehmen und welches sich auf das Funkenspektrum des Quecksilbers bezieht. Der Linie

der Wellenlänge

$$\lambda = 4463,80 \text{ Å}$$

entspricht eine Wellenzahl

$$\nu = 22396,2 \text{ cm}^{-1}.$$

Wenn diesem Ausdruck $\Delta\nu$ zugezählt wird, so erhält man eine Wellenzahl, die einer „Rotationslinie“ entspricht:

$$\nu' = 22396,2 + 11316 = 33712,2,$$

und die Länge der entsprechenden Welle ist:

$$\lambda' = 2965,4 \text{ Å}.$$

Man findet wirklich, daß im Spektrum des Quecksilbers eine Linie vorkommt, deren Wellenlänge beobachtet wurde und

$$\lambda_{\text{beob.}} = 2965,03 \text{ Å}$$

beträgt, welche der Wellenzahl

$$\nu_{\text{beob.}} = 33716,7$$

entspricht. Die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Beträge bewegt sich zwischen der Grenze

$$\lambda_{\text{beob.}} - \lambda_{\text{ber.}} = 0,37 \text{ Å}$$

und

$$\nu_{\text{beob.}} - \nu_{\text{ber.}} = 4,5 \text{ cm}^{-1}.$$

Indem er auf diese Weise vorgeht, findet Loyarte im Quecksilberfunkenspektrum, daß, indem $\Delta\nu = 11316 \text{ cm}^{-1}$ ein- oder zweimal zugezählt oder abgezogen wird, die Herkunft der 43 optischen Linien erklärt werden kann. Es könnte merkwürdig erscheinen, daß diese Übereinstimmungen das Resultat des reinen Zufalls seien, und doch ist es so.

Nehmen wir einen beliebigen Wert für $\Delta\nu$, und gehen wir in derselben Weise vor wie Loyarte, und wir werden auch und zwischen denselben Grenzen eine große Anzahl von Übereinstimmungen finden, welche natürlich durch die enorme Linienzahl jedes optischen Spektrums im großen und ganzen hervorgerufen wird. Der beliebige Wert von $\Delta\nu$ sei 10000 cm^{-1} , und wenden wir ihn auf die Linien des Quecksilberfunkenspektrums an, die in der Tabelle VIII der Arbeit von Naudé¹⁾ angegeben sind.

Die Ergebnisse, welche wir erzielen nur durch Zuzählen des beliebigen $\Delta\nu$ sind in der Tabelle I verzeichnet. Wir betrachten zwei Linien als übereinstimmend, wenn ihre Wellenzahl in weniger als ± 5 abweicht, um so zwischen denselben Grenzen der Übereinstimmung wie Loyarte zu sein. In der 1. Kolumne der Tabelle I sind die Werte der Wellenzahl um 10000 vergrößert geschrieben, welche bestimmten durch Naudé gegebenen Linien entsprechen, in der

1) S. M. Naudé, Ann. d. Phys. 1, 15, 1920.

2. Kolumne jene beobachteten Werte von Naudé, welche anderen Linien entsprechen, und in der 3. Kolumne endlich die Differenzen δ zwischen den Werten von ν' und von $\nu + \Delta\nu$. Also würden die Werte von ν' „Rotationslinien“ entsprechen, wobei das Rotationsquantum 10000 cm^{-1} entspricht.

Tabelle I.

Beliebige Werte von $\Delta\nu = 10000 \text{ cm}^{-1}$.

$\nu + \Delta\nu$	$\nu'_{\text{beob.}}$	$\delta \cdot 10^5$	$\nu + \Delta\nu$	$\nu'_{\text{beob.}}$	$\delta \cdot 10^5$
23301,4	23304,7	+ 3,3	37535,5	37536,1	+ 0,6
28164,2	28165,6	+ 1,4	38140,3	38143,1	+ 2,7
30148,0	30148,8	+ 0,8	38299,5	38302,0	+ 2,5
30772,2	30771,7	- 0,5	38785,2	38780,4	- 4,8
31687,2	31691,3	+ 4,1	41369,9	41373,2	+ 3,3
33582,1	33581,3	- 0,8	42729	42733,3	+ 4,3
33733,8	33737,8	+ 4,0	42938,3	42937,5	- 0,8
33911,3	33907,3	- 4,0	43473,0	43476,2	+ 3,2
34050,9	34050,9	0,0	43510,6	43518,2	+ 7,6
34145,6	34141,1	- 4,5	43566,7	43567,7	+ 1,0
34788,5	34784,5	- 4,0	44950,9	44949,4	- 1,5
34953,9	34950,9	- 3,0	50300,3	50303,6	+ 3,3
35065,0	35064,9	- 0,1	51318,8	51317,3	- 1,5
35243,9	35246,1	+ 2,2	51874,3	51878,5	+ 4,2
35838,1	35838,3	+ 0,2	53536,2	53532,4	- 3,8
36460,8	36462,7	+ 1,9	64923,1	64919,9	- 3,2
36950,9	36952,7	+ 1,8	—	—	—

Wie man sieht, erhält man 33 Koinzidenzen nur durch Zuzählen von $\Delta\nu$; die Zahl der Übereinstimmungen würde größer sein, wenn man außerdem $2\Delta\nu$, dann $3\Delta\nu$ zugezählt, und dann $\Delta\nu$, $2\Delta\nu$, $3\Delta\nu$ abgezogen hätte.

Es ist nicht verwunderlich, daß man mit einem beliebigen Wert von $\Delta\nu$ so viele Übereinstimmungen erhält; im Gegenteil, diese Zahl der Übereinstimmungen stimmt mit derjenigen überein, welche sich durch Wahrscheinlichkeitsrechnung ermitteln läßt, und mit welcher, wie wir gleich sehen werden, mit den benützten Daten und zwischen den Grenzen der verlangten Genauigkeit sich 32 Übereinstimmungen erhalten lassen müssen. In Wahrheit sind in der Tabelle zwischen der ersten benützten Linie, deren Wellenzahl gleich 13301,4 und der letzten, deren Wellenzahl gleich 55673,1 ist, 402 Linien, wie man aus dem folgenden ersieht:

$$\left. \begin{array}{c} 13301,4 \\ \vdots \\ 55673,1 \end{array} \right\} 402 \text{ Linien.}$$

Indem man jeder dieser Zahlen die Zahl 10000 hinzufügt, erhält man eine Gruppe von 402 Zahlen, welche sich zwischen den folgenden Zahlen befinden:

$$\left. \begin{array}{c} 23301,4 \\ \vdots \\ 65673,1 \end{array} \right\} 402 \text{ Zahlen.}$$

In dem Teil der Tabelle, welcher die Wellenzahl angibt, gibt es zwischen diesen Zahlen

343 Linien, welche so angeordnet sind:

$$\left. \begin{array}{c} 23291,4 \\ 23304,7 \\ \vdots \\ 66880,7 \end{array} \right\} 343 \text{ Linien.}$$

Nehmen wir an, daß wir in einem Maßstab jene Zahlen mit diesen Linien in Übereinstimmung bringen und sagen wir, daß dann Übereinstimmung herrscht, wenn die Differenz weniger als ± 5 besteht. Dies ist dasselbe, als wenn man sich die Linien in einem Maßstab von Wellenzahlen gezeichnet denkt, und zu jeder Linie dann ein Streifen von 10 Einheiten Breite gehört. Zugegeben, daß alle Linien voneinander einen Abstand von mehr als 10 Einheiten haben, so ergibt sich, daß die Summe der Breiten aller Streifen gleich $343 \cdot 10 = 3430$ ist, da in diesem Intervalle 343 Linien sind.

Hingegen ist die volle Länge des Maßstabes der Wellenzahlen:

$$66880,7 - 23291,4 = 43589,3.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich eine Übereinstimmung ergibt, ist also

$$W = \frac{3430}{43589},$$

und da es sich um 402 Zahlen handelt, so ist die Zahl der zu erwartenden Übereinstimmungen gleich:

$$Z = 402 \cdot W = 31,6.$$

Wenn man eine Tafel bildet mit den Linien, welche das Funkenspektrum des Quecksilbers, durch Naudé gegeben, und das Funkenspektrum desselben Elementes, durch die „Tables Annuelles“ gegeben, nicht gemein haben, so erhält man 988 Linien, welche so verteilt sind:

$$\left. \begin{array}{c} 13301,4 \\ 15040,9 \\ \vdots \\ 24540,5 \\ 24618,2 \\ \vdots \\ 96182,1 \\ 103185 \\ 106610 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 349 \text{ Linien} \\ \\ \\ 641 \text{ Linien.} \end{array}$$

Wenn man $\Delta\nu = 11316 \text{ cm}^{-1}$ betrachtet, welches der Wert ist, den Loyarte benützt, und nur einmal zuzählt, so muß man eine Zahl von Übereinstimmungen erwarten, welche durch das Verhältnis

$$Z = \frac{6410}{81991} \cdot 988 = 77$$

gegeben ist.

So ist es nicht verwunderlich, daß Loyarte 43 Übereinstimmungen in den Linien des Funken-

spektrums des Quecksilbers gefunden hatte; das Sonderbare ist, daß er nicht mehr gefunden hat, da doch auch ganze Vielfache von $\Delta\nu$ zugezählt und abgezogen werden können.

Bezüglich der Übereinstimmungen, die in den Linien des Bogenspektrums und anderer nicht klassifizierter gefunden wurden, gilt dasselbe. Außerdem sind in der Tabelle von Loyarte (4), die größte Anzahl der Koinzidenzen von dieser Art:

$$\text{Bogenlinie} \pm \Delta\nu = \text{Funkenlinie,} \\ (\text{manches Mal verbotene})$$

was keinen Sinn hat, wenn man bedenkt, daß die Funkenlinien von den ionisierten Atomen herühren. Deswegen haben wir in dem letzten Beispiel, in einer einzigen Tabelle, die Funkenlinien von 1., 2. und 3. Ordnung zusammengebracht.

Bezüglich des Thalliums (5) und des Kalliums (8) für je welches Loyarte bzw. Loyarte und Grinfeld nicht mehr als 25 Übereinstimmungen dieser Art gefunden haben, und daher meinen, daß es sich um eine quantifizierte Rotation des Atoms handelt, muß man dasselbe annehmen wie im Fall des Quecksilbers.

Wie bekannt, begann Loyarte (1) seine Nachforschungen um einige kritische Potentiale des Quecksilbers erklären zu können, welche in den Arbeiten von Franck und Einsporn vorkamen, und anderer von ihm selbst gefundener. In der Arbeit von Franck und Einsporn erscheinen die folgenden kritischen Potentiale in Volt gemessen, welche mit den theoretisch auf spektroskopischem Wege errechneten korrespondieren:

4,68 4,9 5,32 5,47 5,76 6,73 7,73 8,64
8,86 9,37 9,60 9,79 und 10,38.

Außerdem erscheinen in den Kurven von Franck und Einsporn, gewöhnlich sehr schwach, Knicke, welche mit den Potentialen

6,04 6,30 7,12 7,46 8,35

übereinstimmen. Loyarte versucht nun zunächst, die Erscheinung dieser Potentiale durch Addition einer Konstanten oder Vielfachen derselben zu den vorher genannten Potentialen zu erklären, und erhält, was er „Additionspotential“ nennt, 1,4 Volt, in der Form wie die Tabelle, welche wir dem Original entnehmen, zeigt.

Potential der Beobachtungen Franck und Einsporns	Wert der Summen der Potentiale mit 1,4 oder seinen Vielfachen
6,04	4,66 + 1,4 = 6,06
6,30	4,9 + 1,4 = 6,30
7,12	5,76 + 1,4 = 7,16
7,46	4,66 + 2 · 1,4 = 7,46
8,35	5,47 + 2 · 1,4 = 8,27

In bezug auf diese Tabelle sagt Loyarte: „Wie diese Anordnung zeigt, ist die zahlenmäßige Übereinstimmung perfekt; die Differenzen sind im allgemeinen ziemlich niedriger als ein Prozent.“ Man muß aber beachten, daß, wenn mit wenigen Zahlen gearbeitet wird — es handelt sich hier darum, Übereinstimmungen mit 5 Zahlen zu erhalten, von 13 anderen durch Addition einer Konstanten oder ihrer Vielfachen ausgehend — der Zufall eine große Rolle spielen kann.

Wenn wir uns auf den vorhergehenden Fall beschränken, wo nur 1,4 oder das Doppelte zugezählt wird, so ist die Zahl der Koinzidenzen, welche man durch Wahrscheinlichkeitsrechnung erwarten kann (das heißt, angenommen, daß kein Gesetz herrscht oder auch, daß die Zahl 1,4 keine besondere Rolle spielt) diese:

$$\frac{5 \cdot 0,16 \cdot 11}{2,31} = 3,8,$$

wenn man bei einem Fehler von 0,08 annimmt, daß noch Übereinstimmung stattfindet, wie man im letzten Fall der vorhergehenden Tabelle sieht, und 11 die Anzahl der Zahlen ist, die durch Addition von 1,4 oder des Doppelten, in das Innere des Intervalles zwischen den Potentialen 6,04 und 8,35 fallen, welcher zu „erklären“ waren.

Mit der Zahl 0,69 als „Additionspotential“ erhält man:

6,04	5,32 + 0,69 = 6,01
6,30	4,90 + 2 · 0,69 = 6,28
7,12	5,76 + 2 · 0,69 = 7,14
7,46	6,73 + 0,69 = 7,43
8,35	7,73 + 0,69 = 8,42

Man sieht hier auch eine zahlenmäßige Übereinstimmung, deren Differenzen in allen Fällen niedriger als ein Prozent sind.

Weiter mußte Loyarte, um neue Übereinstimmungen zu finden, sein ursprüngliches nur additives Potential 1,4 Volt auch als subtraktives behandeln (Tabelle I, Arbeit (4)). Durch diese Erweiterung dient fast jede Zahl als „Additives-Subtraktives-Potential“, wie folgende Tabelle zeigt, wo wir statt 1,4 die ganz beliebige Zahl 1 benutzen.

Wenn man Übereinstimmungen sucht, indem man die Daten der kritischen Potentiale benutzt, so erhält man näherungsweise mit den vorhergehenden Daten 30 Übereinstimmungen für jede 80 Unstimmigkeiten, oder mit anderen Worten, selbst wenn man auf diese Weise die Herkunft von 30 Potentialen als erklärt annahme, so würde noch das Nichterscheinen der 80 übrigen zu erklären sein.

Dasselbe kann man von den spektroskopischen

Tabelle II.
(Vgl. Tabelle I von Loyarte (4)).

0,45	$5,43 - 5 = 0,43$
0,65	$4,66 - 4 = 0,66$
0,95	$1 = 1,00$
1,22	$4,16 - 3 = 1,16$
1,40	$5,43 - 4 = 1,43$
1,65	$4,66 - 3 = 1,66$
1,80	$4,86 - 3 = 1,86$
2,00	$2 = 2,00$
2,23	$4,16 - 2 = 2,16$
2,60	$4,66 - 2 = 2,66$
2,82	$4,86 - 2 = 2,86$
3,10	$4,16 - 1 = 3,16$
3,44	$5,43 - 2 = 3,43$
3,60	$4,66 - 1 = 3,66$
3,82	$4,86 - 1 = 3,86$
4,18	$4,16$
4,40	$5,43 - 1 = 4,43$
5,28	$4,66 + 4,66 - 4 = 5,32$
5,75	$5,73$
6,04	$5,01 + 1 = 6,01$
6,30	$4,66 + 4,66 - 3 = 6,32$
7,11	$4,16 + 3 = 7,16$
7,45	$5,43 + 2 = 7,43$
7,71	$7,69$
8,08	$5,01 + 3 = 8,01$
8,85	$4,86 + 4 = 8,86$
9,10	$4,16 + 5 = 9,16$
9,45	$5,43 + 4 = 9,43$
10,88	$4,86 + 6 = 10,86$
11,74	$9,73 + 2 = 11,73$

Übereinstimmungen sagen, wo in einem der Beispiele, die wir auseinandersetzen, für jede 77 Koinzidenzen mehr als 900 Linien erscheinen, ohne mit irgendeiner anderen sich zu decken.

Schlußfolgerungen.

1. Man beweist, daß die von Loyarte „Additionspotential“ genannte Zahl 1,4 Volt für das Hg physikalisch keinen Sinn hat. Dieselben Übereinstimmungen, welche er mit dieser Zahl erlangt, erhält man mit vielen anderen und übereinstimmend mit der Wahrscheinlichkeitsrechnung. (Die Tabelle II gibt ein Beispiel, wo als „Additionspotential“ der ganz beliebige Wert 1 angenommen ist.)

2. Die Erklärung einiger optischen Linien durch Loyarte durch Addieren oder Subtrahieren der Konstante $\Delta\nu = 11316$ (im Falle des Hg) zur Wellenzahl anderer Linien hat ebenfalls physikalisch keinen Sinn. Übereinstimmungen derselben Natur und mit derselben Genauigkeit, erhält man mit irgendeiner beliebigen Zahl 10000, 11000, 12000 usw. (Die Tabelle I gibt ein Beispiel mit $\Delta\nu = 10000 \text{ cm}^{-1}$.)

3. In bezug auf die Folgerungen 1 und 2 entbehrt der Gedanke einer quantifizierten Rotation des Quecksilberatoms (3), (4), (7) in der von Loyarte eingeführten Form jeder physikalischen Grundlage. Ebensowenig kann man annehmen,

daß solche Übereinstimmungen durch anormale Serien (2) bedingt sind.

4. Dasselbe kann man im Falle des Thalliums (5) und Kaliums (8) sagen.

Literatur.

- 1) R. G. Loyarte, Physik. Zeitschr. **27**, 584, 1926.
- 2) — u. A. T. Williams, ebenda **28**, 383, 1927.
- 3) —, ebenda **28**, 904, 1928.
- 4) —, ebenda **30**, 678, 1929.
- 5) —, Contr. Est. Fis. Mat. La Plata **5**, 31, 1929.
- 6) —, ebenda **5**, 109, 1929.
- 7) —, ebenda **5**, 121, 1929.
- 8) — u. R. Grinfeld, ebenda **5**, 101, 1929.

La Plata, Instituto de Física, Januar 1930.

(Eingegangen 18. Februar 1930.)

Über das Vorkommen des Additions- und Subtraktions-Potentials 1,4 Volt im Quecksilberatom.

(Kritische Darlegung.)

Die quantifizierte Rotation des Atoms.

Von Ramón G. Loyarte.

1. Allgemeines. Trotz der Veröffentlichung an dieser Stelle¹⁾ über die kritischen Potentiale unbekannten Ursprungs, welche im Quecksilberdampf von Franck und Einsporn, Jarvis, Pavlow und Sueva und dem Unterzeichneten beobachtet wurden (woraus die tatsächliche Existenz des Additions- und Subtraktions-Potentials 1,4 Volt sich ergibt), erscheint es angebracht, die Frage kritisch zu erörtern, um anderen Untersuchern die Arbeit zu erleichtern. So wird außerdem vermieden, daß ein nur flüchtiges Prüfen den Leser zu der irrigen Auffassung bringt, als ob es sich um zufällige Übereinstimmungen handle.

2. Die physikalischen Bedingungen des Problems sind folgende:

A. Daß, wenn die kritischen Potentiale beobachtet werden, die weitaus überwiegende Mehrzahl der Quecksilberatome mit ihren Leucht-Elektronen sich im tiefsten Niveau $1S$ befindet und nur ein ganz außerordentlich geringer Prozentsatz derselben im metastabilen Niveau $2p_3$.

Dieser Fall trifft zu bei den Beobachtungen von Franck und Einsporn, sowie bei denen von Jarvis, Pavlow und Sueva, für die Bestimmung derjenigen Potentiale, welche mehr

¹⁾ Loyarte, Über eine neue Form quantifizierter Energie im Quecksilberatom, Physik. Zeitschr. **30**, 678—687, 1929.

oder weniger über 4 Volt liegen. Wegen der Empfindlichkeit der benützten Galvanometer entspricht die Emission der Elektronen nicht sehr hohen Temperaturen des Fadens.

Beim Erforschen der unter 4 Volt liegenden Potentiale ist es dagegen nötig — und in um so stärkerem Grade je kleiner die betr. Potentiale sind —, nach und nach die Temperatur des Fadens zu erhöhen, damit der Elektronenstrom überhaupt erkennbar wird. Mit dieser Maßnahme verschieben sich aber die Bedingungen des Problems ganz beträchtlich, denn das Emissionsspektrum des Wolframfadens (welches ja dazu verwandt wird) erstreckt sich bis über die Wellenlänge $2536 = 1S - 2p_2$, ja sogar (nach Grotrian) bis 2256. Die Photone dieser Wellenlänge werden nun, wie bekannt, gierig von den Quecksilberatomen absorbiert. Daraus ergibt sich, wie bereits bekannt, daß durch spätere Absorptionen und Emissionen der Prozentsatz derjenigen Atome ganz enorm zunimmt, bei welchen sich eins der Elektronen im metastabilen Niveau $2p_3$ befindet. Dabei gibt es gleichzeitig eine große Zahl von Atomen mit einer aufgehäuften Potentialenergie, welche der eines Elektrons von 4,86 Volt Schnelligkeit gleichkommt.

B. Wenn a, b, c, d usw. einfache Potentiale sind, so müssen bei den Beobachtungen auch die Summen $a + b, b + d$ usw. auftreten, sowie andere Kombinationen mit der doppelten Summe, falls es sich um Stark-Potentiale handelt. Natürlich kann auch die erste Summe zweier schwacher Potentiale oder eines mit einem halben kombinierten sehr schwachen Potentials fehlen.

C. Es können Beziehungen nur zwischen denjenigen Potentialen existieren, welche gleichzeitig bei jeder der verschiedenen Beobachtungsbedingungen auftreten. Wenn z. B. unter bestimmten Bedingungen die Potentiale a, b und c auftreten, aber nicht d , dann haben die drei ersten Potentiale keine enge Beziehung zu dem letzteren; oder wenn ein Potential unbekannten Ursprungs gleichzeitig mit einem von bekannten Ursprung erscheint und verschwindet, dann darf man — vorausgesetzt daß keine Gegenbeweise vorliegen — vermuten, daß es von dem letzteren abhängt.

D. Ein Potential unbekannten Ursprungs, welches sich als gleich der Summe zweier Potentiale bekannten Ursprungs herausstellt, entspricht nicht notgedrungen einem einzigen Vorgang, der aus der Gleichzeitigkeit derjenigen Elementarvorgänge resultiert, welche jenen zwei bekannten Potentialen entsprechen. Das kann wohl vorkommen, aber immer wird die betr. Summe den zwei aufeinander folgenden Stößen entsprechen. Wenn sich aber die Identifizierung als Abzugskombination herausstellt, so heißt das die Existenz einer atomischen Transition stillschweigend ver-

muten oder zugeben, welche durch die Gleichzeitigkeit anderer, und zwar einfacherer Transitionen zustande kommt.

Es ist angebracht hier zu vermerken, daß die Intensität der kritischen Potentiale, welche durch zwei unelastische hintereinander erfolgende Stöße zustande kommen, ausschließlich von der Intensität derselben abhängt, daß man aber nicht das Gleiche bezügl. derjenigen Transition vermuten darf, welche von der Gleichzeitigkeit beider Aktionen innerhalb desselben Atoms herrührt. Da ebenso wie im Falle der Potentiale, welche sich aus den optischen durch Abzug von 1,4 Volt oder seiner Vielfachen ergeben, es sich hier um letzteres handelt, so können sehr gut zusammengesetzte Transitionen von sehr kleiner Wahrscheinlichkeit existieren, welche infolgedessen auf experimentellem Wege entweder gar nicht oder nur sehr schwer aufzuklären sind.

E. Die beobachteten Potentiale unbekannten Ursprungs müssen offenbar dem Quecksilberatom oder -atomgruppierungen, z. B. Hg_2 angehören. Im letzteren Falle müssen sie sich notgedrungenweise wie einfache Potentiale bezügl. der Atompotentiale bekannten Ursprungs verhalten. In erstem Falle können sie, immer auf optische Potentiale bezogen, einfache oder zusammengesetzte sein; sind sie einfache, so müssen sie der Bedingung B entsprechen.

3. Die wirkliche Existenz des Additions- und Subtraktions-Potentials 1,4 Volt wird abgeleitet aus den Messungen von Franck und Einsporn.

Es ist unbedingt nötig, zunächst getrennt die Messungen Francks und Einsporns zu betrachten; sie sind die zuerst angestellten und entsprechen einem Komplex physikalischer Bedingungen, welche durch Bau und Größe des Tubus, durch die Empfindlichkeit des angewandten Galvanometers, durch die Messungsmethode und durch den Bereich gegeben sind, den die grundlegenden photoelektrischen Messungen umfassen (diese letzteren erstrecken sich zwischen 3,90 und 10,39 Volt, was dem Ionisationsprozeß des Atoms entspricht).

Für unsere Überlegungen ist es unerläßlich, die von den beiden Forschern erhaltenen Werte nebst ihrer Intensität wiederzugeben. Hinzugefügt wurden einige Werte, welche sich in den veröffentlichten Kurven finden und die in der definitiven Tabelle fehlen. Danach ergibt sich also nebenstehende Tabelle I.

Wenn man beabsichtigt, die Existenz einer abhängigen Beziehung zwischen den Potentialen unbekannten Ursprungs und den optischen Potentialen zu erforschen, so ist es nötig, sich die unter Nr. 2 dargelegten physikalischen Bedingungen gut vor Augen zu halten.

Tabelle I.

Nr.	Beobachtete Potentiale (Volt)	Optischer Ausdruck	Berechnete Potentiale	Beobachtete Intensität
1	4,68	$1 S - 2 p_3$	4,66	Stark bei allen Drucken
2	4,9	$1 S - 2 p_3$	4,86	Sehr stark, besonders bei hohen Drucken
3	5,32	—	5,3	Schwach bei allen Drucken
4	5,47	$1 S - 2 p_1$	5,43	Stark nur bei mittleren Drucken
5	5,76	$2 p_3$	5,73	Stark bei allen Drucken
6	6,04	?	?	Schwach bei allen Drucken
7	6,30	?	?	Schwach bei allen Drucken
8	6,73	?	?	Anscheinend schwach bei hohen Drucken
9	6,86	$1 S - 2 P$	6,67	Mittelstark bei hohen Drucken, stark bei niederen
10	7,12	?	?	Stark bei hohen Drucken, schwach bei niederen
11	7,46	?	?	Mittelstark bei allen Drucken
12	7,73	$1 S - 1 s$	7,69	Mittelstark bei allen Drucken
13	8,12	?	?	Schwach bei allen Drucken
14	8,35	?	?	Schwach bei allen Drucken
15	8,64	$1 S - 3 p_2$	8,58	Schwach bei allen Drucken
16	8,86	$\begin{cases} 1 S - 3 P \\ 1 S - 3 d_2 \end{cases}$	$\begin{matrix} 8,79 \\ 8,81 \end{matrix}$	Mittelstark bei allen Drucken
17	9,21	?	?	Anscheinend schwach bei hohen Drucken
18	9,37	$\begin{matrix} 1 S - 2 p_3 \\ 1 S - 4 p_2 \\ 1 S - 2 p_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 4,66 + 4,66 = 9,32 \\ 9,44 \\ 4,66 + 4,86 = 9,52 \end{matrix}$	Schwach bei allen Drucken
19	9,60	$\begin{matrix} 1 S - 2 p_2 \\ 1 S - 2 p_2 \\ 1 S - 4 P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 4,86 + 4,86 = 9,75 \\ 9,73 \\ 10,39 \end{matrix}$	Mittelstark bei allen Drucken
20	9,79	$1 S - 4 P$	9,73	Stark bei niederen Drucken, schwach bei hohen
21	10,38	$1 S$	10,39	

Die Potentiale erster Art können im allgemeinen nicht von optischen Potentialen abhängen, welche innerhalb der von den Messungen erfaßten Potential-egend nicht beobachtet wurden.

Außerdem ist es nötig, sich zu vergegenwärtigen, daß bei niederen Temperaturen (vgl. Kurve 1 von Franck und Einsporn) weder $5,47 = 1 S - 2 p_1$ noch $6,86$ auftreten, welche es zusammen bei hohen Drucken tun ($5,47 + 1,4 = 6,87$).

Da also die Potentiale unbekannten Ursprungs (und zu ihnen rechnen wir auch $5,32$ wie Franck und Einsporn) strengstens allen Bedingungen der in Frage kommenden Klasse Nr. 2 entsprechen, so erklären sie sich durch das Additions- und Subtraktions-Potential $1,4$ Volt in folgender Weise (s. die Tabelle II).

Die hier auftretenden Kombinationen entsprechen allen oben aufgeführten Bedingungen. Die Intensitäten sind diejenigen, welche man ohne irgendeine Ausnahme erwarten kann. Es erklärt sich u. a., daß $6,30$ intensiver ist als $6,04$, und daß das Potential $7,46$ eine bei allen Drucken mittelstarke Intensität aufweist. Da also die Potentiale $8,64 = 1 S - 3 p_2$ und $9,37 = 1 S - 4 p_2$ bei allen Drucken schwach sind, so ist es ganz natürlich, daß sie in gar keiner Kombination vorkommen.

Tabelle II.

Potential unbekannten Ursprungs	Erklärung mit dem Additions- oder Subtraktions-Potential	Differenz
5,32	$6,73 - 1,4 = 5,33$	$-0,01$
6,04	$4,68 + 1,4 = 6,08$	$-0,04$
6,30	$4,90 + 1,4 = 6,30$	$\begin{cases} 0,00 \\ 0,03 \end{cases} -0,015$
6,86	$7,73 - 1,4 = 6,33$	$-0,01$
7,12	$5,47 + 1,4 = 6,87$	$-0,01$
7,46	$\begin{cases} 5,76 + 1,4 = 7,16 \\ 4,68 + 2 \times 1,4 = 7,48 \\ 8,86 - 1,4 = 7,46 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,02 \\ 0,00 \end{cases} -0,01$
8,12	$6,73 + 1,4 = 8,13$	$-0,01$
8,35	$9,79 - 1,4 = 8,39$	$-0,04$
9,21 ¹⁾	$\begin{cases} 7,73 + 1,4 = 9,13 \text{ (a)} \\ 4,9 + 3 \times 1,4 = 9,10 \text{ (b)} \end{cases}$	$\begin{cases} +0,080 \\ +0,11 \end{cases}$

Zusammengefaßt heißt das also: Die optischen Ausdrücke starker und mittelstarker Intensität bei einem der beobachteten Drucke, welche in den Messungen Franck und Einsporns auftreten, sind

$$\begin{aligned} 4,68 &= 1 S - 2 p_3; & 4,90 &= 1 S - 2 p_2; \\ 5,47 &= 1 S - 2 p_1; & 5,76 &= 2 p_3; \\ 6,73 &= 1 S - 2 P; & 8,86 &= 1 S - 3 P \\ & & & 1 S - 3 d_2 \end{aligned}$$

und $9,79 = 1 S - 4 P$.

1) Pavlow und Sueva beobachteten 9 Volt; der Mittelwert beträgt also 9,105.

Wenn folglich das Potential $1,4$ wirklich existiert und ein einfaches Potential ist, müssen seine Summen mit obenstehenden Potentialen erscheinen.

Das trifft nun tatsächlich zu, wie folgende Tabelle III lehrt:

Tabelle III.

Berechnet	Beobachtet
$4,68 + 1,4 = 6,08$	6,04
$4,90 + 1,4 = 6,30$	6,30
$5,47 + 1,4 = 6,87$	6,86
$5,76 + 1,4 = 7,16$	7,13
$6,73 + 1,4 = 8,13$	8,12
$7,73 + 1,4 = 9,13$	9,21

Das besagt also, daß keine der Summen fehlt, welche man erwarten würde, denn die photoelektrischen Kurven Franck und Einsporns sowie Pavlow und Suevas geben 9 statt 9,21; der Mittelwert ist also 9,105.

Das Auftreten dieser Summen zeigt also, daß das Potential $1,4$ Volt ein einfaches ist, aber aus dieser Tatsache darf noch nicht gefolgert werden, daß die Summen-Potentiale einer Atom-Transition entsprechen, die durch das gleichzeitige Zusammentreffen zweier elementarer Prozesse zustande kommt, wie es in Nr. 2, D auseinander-gesetzt wurde.

Desgleichen erscheinen alle Potentiale, welche zustande kommen, wenn man von den optischen Potentialen starker und mittlerer Intensität den Wert $1,4$ Volt abzieht, und welche innerhalb des Intervalls $4-10,39$ Volt der photoelektrischen

Beobachtungen liegen. Das geht aus folgender Tabelle IV hervor:

Tabelle IV.

Berechnete Potentiale	Beobachtete Potentiale
$6,73 - 1,4 = 5,33$	5,32
$7,73 - 1,4 = 6,33$	6,30
$8,86 - 1,4 = 7,42$	7,46
$9,79 - 1,4 = 8,39$	8,35

Das Potential $5,76 - 1,4 = 4,36$ darf man natürlich nicht erwarten, denn unter diesen Bedingungen ist die Zahl der mit einem leuchtenden Elektron versehenen Atomè im Niveau $2p_3$ unendlich klein, und andererseits wäre die Wahrscheinlichkeit dieser Transition nur sehr gering. Erst von dem Potential $4,68 = 1S - 2p_3$ an beginnt die Zahl der Atome unter diesen Bedingungen zuzunehmen, und zwar infolge der Zusammenstöße von Elektronen, welche eine Geschwindigkeit gleich oder mehr als $4,68$ Volt aufweisen.

Es erscheinen also nicht nur alle durch Summierung und Abzug möglichen Kombinationen welche man zu erwarten hat, sondern es erklären sich auf diese Weise auch alle Potentiale unbekannten Ursprungs.

Das Auftreten solcher Abzugkombinationen läßt die Existenz von Atomtransitionen vermuten, welche durch die Gleichzeitigkeit noch einfacherer elementarer Prozesse zustande kommen.

Tabelle V.

Potentiale nach Pavlow und Sueva	Potentiale nach Jarvis	Mittlere Werte	Optische Potentiale und Kombinationen derselben	Optischer Ausdruck
0,45	—	0,45	$4,66 - 3 \times 1,4 = 0,46$	$1S - 2p_3 - 3\Delta v$
0,65	—	0,65	$4,86 - 3 \times 1,4 = 0,66$	$1S - 2p_2 - 3\Delta v$
0,95	—	0,95	—	—
1,23	1,20	1,215	$5,43 - 3 \times 1,4 = 1,23$	$1S - 2p_1 - 3\Delta v$
1,40	—	1,40	$\Delta v = 1,40$	Δv Additions-Potential
1,65	—	1,65	$4,48 - 2 \times 1,4 = 1,68$	$2p_3 - 3s - 2\Delta v$
1,80	—	1,80	$4,66 - 2 \times 1,4 = 1,86$	$1S - 2p_3 - 2\Delta v$
2,00	—	2,00	$4,86 - 2 \times 1,4 = 2,06$	$1S - 2p_2 - 2\Delta v$
2,25	2,21	2,23	$5,01 - 2 \times 1,4 = 2,21$	$2p_3 - 4s - 2\Delta v$
2,60	—	2,60	$5,43 - 2 \times 1,4 = 2,63$	$1S - 2p_1 - 2\Delta v$
2,85	2,80	2,825	2,80	$2 \times \Delta v$
3,10	—	3,10	$4,48 - 1,4 = 3,08$	$2p_3 - 3s - \Delta v$
3,45	3,44	3,445	$4,86 - 1,4 = 3,46$	$1S - 2p_2 - \Delta v$
3,60	—	3,60	$5,01 - 1,4 = 3,61$	$2p_3 - 4s - \Delta v$
3,85	3,80	3,825	$6,67 - 2 \times 1,4 = 3,87$	$1S - 2P - 2\Delta v$
4,15	4,21	4,18	4,20	$3 \times \Delta v$
4,40 ¹⁾	—	4,40	4,48	$2p_3 - 3s$

1) In den beiden von Pavlow und Sueva angegebenen Kurven ist dieses Potential von mittlerer Intensität und sein Wert beträgt 4,45.

4. Bestätigung unserer Resultate und obiger Mutmaßung durch die Beobachtungen von Jarvis, Pavlow und Sueva.

Im folgenden geben wir die Potentiale wieder, welche diese drei Forscher sowie Franck und Einsporn feststellten, zusammen mit den optischen Potentialen und den entsprechenden Kombinationen. Wie man bei der Begründung dieser Mutmaßung in allgemeiner Weise verlangen darf, benutzen wir die optischen Werte (Tabelle V und VI).

5. Kritische Prüfung der vorhergehenden Resultate. Das Potential $1,4$ ist ein einfaches; die übrigen (unbekannten Ursprungs) unterhalb von $1S - 2p_3 = 4,66$ sind sehr wahrscheinlich zusammengesetzt.

Das Vorkommen kritischer Potentiale unter $4,66 \text{ Volt} = 1S - 2p_3$, welche außerdem nicht auf Sprünge zurückgeführt werden können, die vom metastabilen Niveau $2p_3$ ausgehen, wirft folgende Fragen auf: Gehören diese Potentiale zum Atom? Gehören sie zu Atomgruppierungen wie z. B. Hg_2 ? Sind es einfache Potentiale?

Die letzte Frage ist von fundamentaler Wichtigkeit.

Sind sie nämlich einfache, so müssen sie — mögen sie nun Atomgruppierungen wie Hg_2 oder einem einzigen Atome angehören — der Bedingung B entsprechen. Die das nicht tun, sind es nicht, und wenn sie sich außerdem durch Kombinationen einfacher Potentiale erklären lassen, so darf man sicher sein, daß sie zusammengesetzt sind.

Von all diesen Potentialen erweist sich als einfaches einzig und allein $1,4$, denn außer ihm selber (als Einheit) treten sein Zweifaches ($2 \times 1,4 = 2,8$) sowie sein Dreifaches ($3 \times 1,4 = 4,2 \text{ Volt}$) auf und außerdem noch die erste Zahl mit allen starken und mittleren Potentialen, welche innerhalb des beobachteten Bereichs $0 - 10,39 \text{ Volt}$ fallen.

Nachfolgende Tabelle VII zeigt, daß die Reste jener Potentiale nicht als einfache anzusehen sind. Sie figurieren in der ersten Kolumne; in der zweiten stehen die Summen-Potentiale, welche fehlen und vorkommen müßten, wenn die betr. elementare Potentiale wären. Ein Summen-Potential fehlt nach unserer Ausdrucksweise dann, wenn kein Potential vorhanden ist, das höchstens um $\pm 0,05 \text{ Volt}$ abweicht.

Tabelle VI.

Pavlow und Sueva	Franck und Einsporn	Mittelwerte	Optische Potentiale und Kombinationen derselben	Optischer Ausdruck
4,65	4,68	4,665	4,66	$1S - 2p_3$
4,95	4,90	4,925	$4,86; 7,69 - 2 \times 1,4 = 4,89$	$1S - 2p_2; 1S - 1s - 2.1v$
5,25	5,32	5,285	$6,67 - 1,4 = 5,27$	$1S - 2P - \Delta v$
5,45	5,47	5,46	5,43	$1S - 2p_1$
5,75	5,76	5,755	$5,75; 8,58 - 2 \times 1,4 = 5,78$	$2p_3; 1S - 3p_2 - 2.1v$
6,05	6,04	6,045	$4,66 + 1,4 = 6,06$	$1S - 2p_2 + \Delta v$
			$8,80 - 2 \times 1,4 = 6,00$	$1S - 3P + 2\Delta v$
6,30	6,30	6,30	$4,86 + 1,4 = 6,26$	$1S - 2p_2 + \Delta v$
			$7,69 - 1,4 = 6,29$	$1S - 1s - \Delta v$
6,65	6,73	6,69	6,67	$1S - 2P$
—	6,86	6,86	$5,43 + 1,4 = 6,83$	$1S - 2p_1 + \Delta v$
7,10	7,12	7,11	$5,73 + 1,4 = 7,13^1)$	$2p_3 + \Delta v$
			$8,58 - 1,4 = 7,18^{1)} \text{ schwach}$	$1S - 3p_2 - \Delta v$
7,45	7,46	7,455	$4,66 + 2 \times 1,4 = 7,46$	$1S - 2p_3 + 2\Delta v$
			$8,80 - 1,4 = 7,40$	$1S - 3P - \Delta v$
7,70	7,73	7,715	$4,86 + 2 \times 1,4 = 7,66$	$1S - 1s; 1S - 2p_2 + 2.1v$
			7,69	
8,05	8,12	8,085	$6,67 + 1,4 = 8,07$	$1S - 2P + \Delta v$
			$9,44 - 1,4 = 8,04$	$1S - 4p_2 - \Delta v$
— ²⁾	8,35	8,35	$9,73 - 1,4 = 8,33$	$1S - 4P - \Delta v$
			$2 \times 4,66 = 8,32$	$2(1S - 2p_3)$
8,55	8,64	8,595	$8,58; 5,73 + 2 \times 1,4 = 8,53$	$1S - 3p_2; 2p_3 + 2.1v$
8,75	—	8,75	8,79	$1S - 3P$
8,85	8,86	8,855	$4,66 + 3 \times 1,4 = 8,86$	$1S - 3P = 8,79; 8,80$
				$1S - 3d_2 = 8,81$
9	9,21	9,105	$4,86 + 3 \times 1,4 = 9,06$	$1S - 2p_3 + 3\Delta v$
			$7,69 + 1,4 = 9,09$	$1S - 1s + \Delta v$
9,45	—	9,45	$6,67 + 2 \times 1,4 = 9,47$	$1S - 4p_2 = 9,44$
9,79	—	9,79	9,73	$1S - 4P$
			$2 \times 4,86 = 9,72$	$2(1S - 2p_2)$

1) Beide finden sich in den beiden Kurven Pavlows und Suevas.

2) Der Wert 8,30 findet sich präzise in einer der Kurven Pavlows und Suevas.

Tabelle VII.

Potentiale	Die Summen mit intensiven und mittelstarken Potentialen fehlen
0,45	$4,66 + 0,45 = 5,11$; $5,73 + 0,45 = 6,18$
0,65	$2 \times 0,65 = 1,30$; $4,86 + 0,65 = 5,51$; $6,67 + 0,65 = 7,32$
0,95	$2 \times 0,95 = 1,90$; $4,66 + 0,95 = 5,61$; $6,67 + 0,95 = 7,62$
1,20	$2 \times 1,20 = 2,40$; $4,66 + 1,20 = 5,86$; $5,73 + 1,20 = 6,93$; $6,67 + 1,20 = 7,87$
1,65	$2 \times 1,65 = 3,30$; $4,86 + 1,65 = 6,51$
1,80	$4,66 + 1,80 = 6,46$; $6,67 + 1,80 = 8,47$
2	$2 \times 2 = 4$; $4,86 + 2 = 6,86^1$; $7,69 + 2 = 9,69$
2,23	$4,66 + 2,23 = 6,89^1$; $5,73 + 2,23 = 7,96$
2,60	$2 \times 2,60 = 5,20$; $4,66 + 2,60 = 7,26$; $6,67 + 2,60 = 9,27$
3,10	$2 \times 3,10 = 6,20$; $4,86 + 3,10 = 7,96$
3,45 ²⁾	$2 \times 3,45 = 6,90^1$; $5,73 + 3,45 = 9,18$
3,60	$2 \times 3,60 = 7,20$; $4,66 + 3,60 = 8,26$; $4,86 + 3,60 = 8,46$
3,82	$2 \times 3,82 = 7,64$; $4,66 + 3,82 = 8,48$; $4,86 + 3,82 = 8,68$

Abgesehen von einigen wenigen dieser Potentiale, welche schwach sind, kann man also von allen übrigen mit Sicherheit annehmen, daß sie keine einfachen sind.

Ebenso wie wir die erste Summe aufgefaßt haben, werden wir auch die erste Rest-Summe auffassen; wenn wir uns vergegenwärtigen, daß sich unter den gleichen Beobachtungsbedingungen der kleinen Potentiale viele metastabile Atome (mit einem Elektron im Niveau $2p_3$) befinden — vgl. Ende von Bedingung A —, dann dürfen wir Kombinationen mit den Potentialen erwarten, welche von Niveau $2p_3$ ausgehen.

So ergibt sich folgende Tabelle VIII:

Tabelle VIII.

Berechnete Werte	Beobachtete Werte
$4,48 - 1,4 = 3,08$	3,10
$4,86 - 1,4 = 3,46$	3,445
$5,01 - 1,4 = 3,61$	3,60
$6,67 - 1,4 = 5,27$	5,285
$7,69 - 1,4 = 6,29$	6,30
$8,80 - 1,4 = 7,40$	7,455
$9,44 - 1,4 = 8,04$	8,08
$9,73 - 1,4 = 8,33$	8,35

Es fehlen also nur die Abzug-Potentiale mit den Potentialen $4,66 = 1S - 2p_3$; $5,43 = 1S - 2p_1$ und $5,73 = 2p_3$, Kombinationen, welche man wegen der Stärke der Potentiale erwarten dürfte. Dieses Fehlen besagt aber nichts, wenn man sich vorhält, was wir früher bezügl. der Wahrscheinlichkeit äußerten.

Daß die Potentiale $4,66 - 1,4 = 3,26$ und $5,43 - 1,4 = 4,03$ nicht auftreten, dagegen die Werte, welche man durch Abzug des Doppelten von 1,4 erhält, ist nicht weiter überraschend, denn

1) Bei den Messungen Pavlows und Suevas erscheinen 2 und 2,23 intensiv, aber nicht 6,86; deswegen behaupten wir, daß jene Summen fehlen, trotzdem in der Tabelle der Wert 6,86 figuriert, der wie bekannt, einer der Kurven Franck und Einsporns entnommen ist.

2) Zweifelhafte.

die Übergangswerte $1S - 2p_3$ und $1S - 2p_1$ erscheinen in der Absorption auch nicht, während merkwürdigerweise das kritische Potential der ersten ($1S - 2p_3$) in den Beobachtungen stark ausgeprägt erscheint; außerdem ist die ihm entsprechende optische Linie sehr schwer zu beobachten. Im Gegensatz dazu erscheint nicht das Potential $4,66 - 1,4$, sondern an seiner Stelle, wie wir sehen werden, mit mittlerer Stärke die ihm entsprechende optische Linie. Dieses und die lange Lebensdauer des metastabilen Atoms sind zusammen vielleicht der Grund, warum die Beobachtung der Linie $1S - 2p_3$ so schwierig ist. Der Übergang $1S - 2p_3 - \Delta\nu$ ist vielleicht weitaus wahrscheinlicher als der Übergang $1S - 2p_3$, wobei $\Delta\nu = 1,4$ Volt, 11316 cm^{-1} .

Abzugskombinationen mit $2p_3$ erscheinen überhaupt nicht, was nicht weiter verwundert, weil dieses Potential dem Ionisationsprozeß des Atoms von diesem Niveau an entspricht. Ebenso wenig treten Restkombinationen mit $1S$ auf, dessen Potential 10,39 dem normalen Prozesse der Ionisierung entspricht.

Betrachten wir nun die Potentiale, welche sich ergeben, wenn man $2 \times 1,4$ abzieht. Man erhält dann Tabelle IX:

Tabelle IX.

Berechnete Werte	Beobachtete Werte
$4,48 - 2 \times 1,4 = 1,68$	1,65
$4,66 - 2 \times 1,4 = 1,86$	1,80
$4,86 - 2 \times 1,4 = 2,06$	2,00
$5,01 - 2 \times 1,4 = 2,21$	2,23
$5,43 - 2 \times 1,4 = 2,63$	2,60
$6,67 - 2 \times 1,4 = 3,87$	3,83
$7,69 - 2 \times 1,4 = 4,89$	4,925 ¹⁾
$8,80 - 2 \times 1,4 = 6,00$	6,04

Es zeigen sich also alle Kombinationen, welche zu erwarten waren, bis auf $9,73 - 2 \times 1,4$.

1) Entspricht auch $1S - 2p_2$.

Von den Kombinationen, welche durch Abzug von $3 \times 1,4$ erhalten werden, erscheinen $4,66 - 3 \times 1,4 = 0,45$, und $4,86 - 3 \times 1,4 = 0,66$, welche man wegen der großen Stärke der Potentiale $1S - 2p_3$ und $1S - 2p_2$ zu erwarten hatte; außerdem erscheint $5,43 - 3 \times 1,4 = 1,23$, trotzdem $5,43 = 1S - 2p_1$ im allgemeinen schwach ist.

Damit haben wir also gezeigt, daß das Potential $1,4$ Volt ein einfaches ist und die übrigen (unbekannten Ursprungs) nicht; und daß die letzteren durch Summierung oder Subtraktion der optischen Potentiale zu (bzw. von) $1,4$ Volt oder dessen Vielfachen sich erklären. Das sind zwei Beweise dafür, daß diese Potentiale mit großer Wahrscheinlichkeit zusammengesetzte sind.

6. Spektroskopische Prüfung. Wenn die Potentiale, welche sich durch Addition bzw. Subtraktion des Potentials $1,4$ Volt oder seiner Vielfachen zu bzw. von den optischen Potentialen ergeben, tatsächlich mit einer Atomtransition zu tun haben, die durch die Gleichzeitigkeit zweier elementaren Atomtransitionen zustande kommt, können auf umgekehrte Weise monochromatische optische Wellen entstehen, deren Wellenzahl gleich ist den Wellenzahlen der optischen Linien der Serien plus oder minus einem vielfachen Ganzen der Wellenzahl, die dem Potential $1,4$ Volt oder einem davon wenig verschiedenen gleich ist, entsprechen.

Bei dieser Prüfung setzen wir (und werden es auch weiterhin tun) $\Delta\nu = 11316 \text{ cm}^{-1}$, was abgerundet $1,39$ Volt gleich kommt.

Zunächst mag als wichtige Tatsache hervorgehoben sein das Auftreten der op-

tischen Linien 8834 Å (Beobachtungen von Mc. Lennan) und $4417,2$ (dto. von Stiles), welche nicht klassifiziert sind und welchen die Wellenzahl $11319,3$ bzw. $22633,4$ entsprechen, d. h. mit großer Annäherung: 11316 bzw. 2×11316 .

Da nun die Potentiale, welche sich von den optischen durch Abzug von $1,4$ oder dessen Vielfachen ableiten, notwendigerweise einer Atomtransition entsprechen, welche durch die Gleichzeitigkeit zweier elementarer Transitionen zustande kommt, müssen wir also vor allem nachsehen, ob auch die Wellen auftreten, welche denjenigen Potentialen entsprechen, die in der vorigen Tabelle vorkommen.

In der folgenden Tabelle X stehen in der ersten Spalte der optische Ausdruck, in der zweiten die berechneten und beobachteten Werte der Potentiale, in der dritten die berechneten und beobachteten Wellenlängen, in der vierten die Namen der Beobachter und in der letzten die berechneten und beobachteten Wellenzahlen.

Es erscheinen somit alle optischen Linien mit Ausnahme von $1S - 4p_2 - \Delta\nu$, was zeigt, daß dem beobachteten Potential $8,08$ nicht $9,44 - 1,4 = 8,04$ entspricht, sondern $6,67 + 1,4 = 8,07$. Es fehlt auch die optische Linie, welche dem Potential $7,69 - 1,4 = 6,29 = 1S - 2s - \Delta\nu$ entspricht, und das mußte auch so erwartet werden, denn wenn auch ein leuchtendes Elektron durch Stoß vom Niveau $1S$ zum Niveau $2s$ befördert werden kann, so ist doch der umgekehrte Vorgang — von $2s$ nach $1S$ — außerordentlich unwahrscheinlich, denn das Elektron $2s$ fällt vor allem in die Niveaus $2p_1$, $2p_2$, und $2p_3$, und diese Übergänge

Tabelle X.
 $\Delta\nu = 11316 \text{ cm}^{-1}$.

Optischer Ausdruck	Berechnete u. beobachtete Potentiale	Berechnete u. beobachtete Wellenlängen	Beobachter	Berechnete u. beobachtete Wellenzahl
$2p_3 - 3s - \Delta\nu$	3,08 3,10	3999,00 3999,07	Stiles	25000 24999
$2p_3 - 4s - \Delta\nu$	3,46 3,445	3417,2 3416,86 3416,91 3418	Stiles Naudé Stark	29255,1 29255
$1S - 2p_3 - \Delta\nu$	3,26 —	3797,4 3797,4	Stiles	26326 26326
$1S - 2p_2 - \Delta\nu$	3,46 3,445	3558,1 3558,2	Stark	28097 28096,1
$1S - 2P - \Delta\nu$	5,27 5,285	2338,60 2338,54	Naudé	42749,7 42748,6
$1S - 3P - \Delta\nu$	7,40 7,455	1667,3 1667,3	Carroll	59977 59977
$1S - 4P - \Delta\nu$	8,33 8,35	1481,6 1481,6	Lyman	67494 67494

($2s - 2p$) erscheinen im Gegensatz, wie wir sehen werden, in Kombination mit $\Delta\nu = 11\,316\text{ cm}^{-1}$.

Die optischen Linien, die $1S - 2p_3$ minus $2\Delta\nu$ oder $3\Delta\nu$, $1S - 2p_2$ minus 2 oder $3\Delta\nu$ usw. entsprechen, sind schwierig zu beobachten wegen ihrer schwachen Intensität und wegen der Gegend, in der sie vorkommen. Man kann deshalb nicht erwarten, sie in den Tabellen anzutreffen.

Tabelle XI.

Kombinationen mit $1S - 2p_i$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$1S - 2p_3 - \Delta\nu$	3797,4 3797,4	Stiles	26326 26326
$1S - 2p_2 - \Delta\nu$	3558,1 3558,2		28097 28097,1
$1S - 2p_1 + \Delta\nu$	1806,5 1806,5	Lyman	55357 55357

Tabelle XII.

Kombinationen mit $1S - mP$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$1S - 2P - \Delta\nu$	2338,6 2338,54	Naudé	42749,7 42748,6 ¹⁾
$1S - 3P - \Delta\nu$	1667,3 1667,3		59977 59977
$- 2\Delta\nu$	2054,4 2054	Mc. Lennan Lehmann u. Straubel Bayen	48661 48660,8 (Mittel)
	2054,5		
	2054,67		
$1S - 4P - \Delta\nu$	1481,6 1481,6	Lyman	67494 67494
$- 2\Delta\nu$	1780 1780		56178 56178
$- 3\Delta\nu$	2228,4 2228,4	Dejardin	44862 44862
$1S - 5P - 3\Delta\nu$	2172,9 2173,1		46006 46002,7
$- 4\Delta\nu$	2881,8 2882,2	Eder u. Valenta	34690,3 34685,6
$- 5\Delta\nu$	4277,1		23374,3
	4276,7 4277,57	Eder u. Valenta; Stark	23374,4 (Mittel)

1) Naudé identifiziert die Linie 2338,54 mit $2p_2 - 7S$. Außerdem existiert die Linie 2338,83 (Naudé), deren Wellenzahl 42743,3 sehr gut mit $1S - 2P - \Delta\nu$ übereinstimmt. Siehe unten im Texte.

Man findet in den Tabellen XI—XXI die gefundenen Kombinationslinien verteilt nach Serien.

Es ist wahrscheinlich, daß Carrolls Linie 1499,5 durch $1S - 2p_1 + 2\Delta\nu = 1499,8$ zu deuten ist.

Tabelle XIII.

Kombinationen mit $2S - mP$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$2S - 5P + \Delta\nu$	3655 3655 3654,96 3654,9	Kayser u. Runge Exner u. Haschek Stark	27352 27352,3 (mittel)
$2S - 6P + \Delta\nu$	3502,6 3502,6 3502,1		
		Stark	28542,1
		Naudé	28544,1 (mittel)
$2S - 7P + \Delta\nu$	3408,4 3408,37 ^v	Loyarte	29331,4 29331,6
$+ 2\Delta\nu$	2459,5 2459,6		40647,4 40644,7
		Eder u. Valenta	

Kombinationen mit $2S - 3P$ und $2S - 4P$ kommen nicht vor. Wie man weiß, bestehen Zweifel über die Identität der Linien, die man diesen Differenzen zuschreibt. (Siehe Grottrian, Graphische Darstellung der Spektren II.)

Tabelle XIV.

Kombination mit $2p_i - mS$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$2p_1 - 2s + \Delta\nu$	3374,8 3374,6	Stark	29263 29264,6
$2p_1 - 3s + \Delta\nu$	2424,40 2424,41		41234,3 41234,6
$2p_1 - 4s + \Delta\nu$	2197,6 2197,7	Huff	45489 45487,9
$- \Delta\nu$	4373,72 4372,93		22857,4 22861,2
$2p_1 - 5s - \Delta\nu$	4013,5 4013,46	Stiles	24909,3 24909,4
$2p_3 - 3s - \Delta\nu$	3999,00 3999,07		25000 24999
$2p_3 - 4s - \Delta\nu$	3417,2 3416,86 3416,91 3418	Stiles Naudé Stark	29255,1 29255,1 (mittel)

Es ist besonders wichtig, daß die Linien $2p_3 - 3s - \Delta\nu$ und $2p_3 - 4s - \Delta\nu$ erscheinen, weil in den Messungen von Pavlow und Sueva die

Tabelle XV.
Kombinationen mit $2p_i - m d_i$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$2p_1 - 4d_3 - \Delta\nu^{1)}$	4601,58 4601,52	Naudé	21725,6 21725,9
$2p_1 - 3d_2 - \Delta\nu$	6233,8 6234,3	Stiles	16037 16035,9
$2p_1 - 4d_2 - \Delta\nu$	4596,65		21749
$2p_1 - 5d_2 - \Delta\nu$	4108,8 4108,9	Stiles	24331,1 24330,6
$2p_1 - 6d_2 - \Delta\nu$	3887,33 3887,03 3887,3	Stiles Stiles Stark	25717,1 25716,6 (mittel)
$2p_1 - 8d_2 - \Delta\nu$	3691,35 3691,52 ¹⁾	Stiles	27082,9 27081,3
$2p_2 - 3d_3 - \Delta\nu$	4849,3 4849,4	Eder u. Valenta	20616 20615,4
$2p_2 - 4d_3 - \Delta\nu$	3793,1 3792,7	Eder u. Valenta	26356 26359
$- 2\Delta\nu$	6647,1 6646,7	Naudé	15040 15040,9
$2p_2 - 5d_3 - \Delta\nu$	3451,8 3451,8	Eder u. Valenta	28962,1 28962,1
$- 2\Delta\nu$	5665,4 5665,8	Eder u. Valenta	17646 17644,9
$2p_2 - 6d_3 - \Delta\nu$	5254,2 5254,0	Eder u. Valenta	19026,9 19027,8
$2p_3 - 4d_2 - \Delta\nu$	3789,7 3789,8	Stiles	26380 26379,1
$2p_3 - 5d_2 - \Delta\nu$	3453,2 3452,7	Stark	28950,6 28954,6
$2p_2 - 6d_2 - \Delta\nu$	3294,04 3293,84 ²⁾	Naudé	30349,2 30351
$2p_2 - 7d_2 - \Delta\nu$	3690,7 3690	Eder u. Valenta	27087,8 27092,6
$2p_2 - 9d_2 - \Delta\nu$	3116,08 3116,24 ³⁾	Paschen	32082,8 32080,8
$2p_2 - 10d_2 - \Delta\nu$	3090,81 3090,98	Paschen	32344,5 32342,8

1) In den Tabellen von Paschen existieren nur die Terme $3d_3$, $4d_3$ und $5d_3$; Paschen identifiziert sie bei einer viel geringeren Übereinstimmung als unserer mit $X - A$.

2) Naudé identifiziert sie mit $4P_{1/2} - 3^2S$.

3) Paschen identifiziert sie mit $2S - 4P_2$.

Tabelle XV (Fortsetzung).
Kombinationen mit $2p_i - m d_i$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$2p_2 - 13d_2 + \Delta\nu$	1803,87* { 1803,9* 1808,94*	Lyman Naudé	55432,7 55434,1 Lym.
$2p_2 - 15d_2 + \Delta\nu$	1798,65* { 1798,7* 1798,74*	Lyman Naudé	55598,3 55595,7
$2p_1 - 5d_1 - \Delta\nu$	4106,7 4106,745	Stiles	24343,6 24343,2
$2p_1 - 12d_1 - \Delta\nu$	3563,01 3563,3	Stark	28058,1 28055,9
$2p_1 - 15d_1 - \Delta\nu$	3528,11 3528,32	Stiles	28335,5 28334,0
$2p_1 - 16d_1 - \Delta\nu$	3520,7 3521	Stark	28395,1 28392,9
$2p_1 - 17d_1 - \Delta\nu$	3514,5 3514,6	Stark	28445 28444,6
$2p_1 - 18d_1 - \Delta\nu$	3509,4 3509,8	Stark	28486,9 28483,5
$2p_1 - 21d_1 - \Delta\nu$	3498,1 3498,6	Stark	28578,5 28574,7
$2p_3 - 4d_3 - \Delta\nu^{1)}$	5494,32 5294,7	Eder u. Valenta; Stark	18882,9 18881,5

* In Vakuum.

Potentiale 3,10 Volt und 2,23 Volt auftreten, die wir diesen kombinierten Sprüngen, die von dem metastabilen Niveau $2p_3$ ausgehen, zuschreiben.

Die Kombinationen mit $2p_2 - m s$ erscheinen nicht.

Tabelle XVI.
Kombinationen mit $2p_i - m D$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$2p_2 - 3D + \Delta\nu$	2312,1 2311,92	Loyarte	43237 43240,8
$2p_2 - 4D - \Delta\nu$	3796, 3795,8	Eder u. Valenta	26336 26337,4
$2p_2 - 5D - \Delta\nu$	3455,4 3455,2	Stark	28932,6 28933,6
$- 2\Delta\nu$	5674,9 5675,8	Stiles	17616,6 17613,8
$2p_2 - 6D - \Delta\nu$	3296,2 3295,56	Naudé	30329,4 30335,2

1) Hat man für $2p_3 - 4d_3$ die beobachtete Wellenzahl genommen.

Die Übereinstimmungen sind vollkommen, wenn man bedenkt, daß die Werte von Eder und Valenta und von Stark in allen Gebieten, worauf die Werte dieser Tabelle sich beziehen, größer als die von Stiles sind.

Tabelle XVII.

Kombinationen mit $3D - mf_2$ u. mit $2P - mf_3$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$3D - 4f_2 + \Delta\nu$	5804,2 5804,3	Kayser u. Runge	17224,2 17223,8
$+ 2\Delta\nu$	3502,8		28540,2
	{ 3502,6 3502,10	Stark Naudé	28544,1
$3D - 5f_2 + \Delta\nu$	{ 5068,1 5068,2	Eder u. Valenta	{ 19725,8 19725,4
$2P - 5f_3 + \Delta\nu$	2702,6	Stiles Eder u. Valenta	36990,2
	{ 2702,47 2702,7		36990,7 (mittel)

Tabelle XVIII.

Kombinationen mit $2P - mD$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$2P - 3D + \Delta\nu$	3498,0 3498,6 ¹⁾	Stark	28580 28574,7
$2P - 4D + 2\Delta\nu$	2191		45627
	{ 2191,3 2190,8	Lehmann u. Stark, Eder u. Valenta, Exner u. H.	45625,9 (mittel)
$+ 3\Delta\nu$	1756	Lyman Naudé	56943
	{ 1756 1756,07		56943
$2P - 6D + \Delta\nu$	2609,8	Kayser u. Runge; Eder	38305
	2609,7		38307,1

1) In dieser Gegend sind die Messungen von Stark 0,5 – 0,7 ÅE. höher als die von Stiles, in dessen Liste diese Linie nicht vorkommt.

Tabelle XIX.

Kombinationen mit $2s - mp_2$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$2s - 3p_2 + \Delta\nu$	5366,3 5365,5	Eder u. Valenta	18629,6 18632,4
$2s - 4p_2 + \Delta\nu$	3930,9 3930,4		25432,4 25435,5
$2s - 5p_2 + \Delta\nu$	3522,8 { 3522,38 ¹⁾ 3522,8	Stiles Stark	28378 28381,6 Stiles
$2s - 7p_2 + \Delta\nu$	3348,62 3248,80	Naudé	30773,2 30771,7

Tabelle XX.

Kombinationen mit $2p_i - mf_i$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$2p_2 - 4f_3 - \Delta\nu$	3770,5	Kayser u. Runge; Eder u. Valenta; Stark	26514
	3770,7		26512,8
$2p_2 - 5f_3 - \Delta\nu$	3445,31 3445,43	Stiles	29016,6 29015,6
$2p_1 - 4f_2 - \Delta\nu$	4568,0 4568,8 ²⁾ (u)	Eder u. Valenta	21885,4 21881,5
$2p_1 - 5f_2 - \Delta\nu$	4098,88 4098,47	Stiles	24390,1 24392,5
$2p_1 - 8f_2 - \Delta\nu$	3689,1 3689,2	Eder u. Valenta	27099,1 27098,4

(u) = unscharf.

Tabelle XXI.

Kombinationen mit $3d_i - mf_i$.

Kombination	Wellenlänge ber. u. beob.	Beobachter	Wellenzahl ber. u. beob.
$3d_3 - 4f_3 - \Delta\nu^3)$	3673,2 3673,17	G. Wiedemann	27216,8 27216,8
$3d_2 - 5f_3 - \Delta\nu^4)$	5068,1 5068,2	Eder u. Valenta	19725,8 19725,4

1) Naudé identifiziert sie mit $4P_{1/2} - 4D_{3/2}$.

2) In dieser Gegend sind die Werte von Eder und Valenta höher als die von Stiles um einen Betrag, der zwischen 0,5 und 0,8 ÅE. variiert.

3) Sie ist auch $3p_1 - 4d_2$.4) Figuriert in dieser auch $3D - 5f_2$.

Wie man sieht, erscheinen Kombinationen mit $1 S - 2 p_i$; $1 S - mP$; $2 S - mP$; $2 p_i - ms$; $2 p_i - md_i$; $2 p - mD$; $3 D - mf_2$; $2 P - mf_3$; $2 P - mD$; $2 s - mp_2$; $2 p_i - mf_i$ und $3 d_i - mf_1$; es erscheint einmal die Kombination $2 p_3 - md_3$, was zufällig sein kann, die Kombinationen $2 p_2 - ms$; $2 P - mS$ usw. werden nicht beobachtet.

Der Umstand, daß die Sprünge, die einigen optischen Serien entsprechen, in Kombinationen mit denen der Rotation erscheinen und daß die, die anderen Serien entsprechen, sich nicht kombinieren, sind weitere Beweise für die Realität der Existenz der Phänomene, mit welchen wir uns in dieser Arbeit beschäftigt haben.

La Plato, Instituto de Física, de la Universidad, Mayo 15/1930.

(Eingegangen 7. Juli 1930.)

Über Kopplungsschwingungen. Mechanisches Modell und physikalische Theorie.

Von W. Stockmann.

Mit Tafel XXXI.

In einem früheren Aufsatz habe ich „Ein einfaches Gerät für elastische Schwingungen“¹⁾ beschrieben. Dieses besteht aus einer beweglichen Masse zwischen zwei beiderseits gespannten Federn; es ist von der Schwerkraft unabhängig und auch für raschere Schwingungen geeignet, die sich den akustischen Schwingungen nähern. Insbesondere konnte gezeigt werden, daß die Masse mit der Summe der Elastizitäten der gegeneinander gespannten Federn schwingt.

Dieses Gerät läßt sich sehr einfach zu einem Gerät für Kopplungsschwingungen ausbauen, indem man nun zwei Massen zwischen drei hinreichend gespannte, an den Enden befestigte Federn setzt und schwingen läßt (Fig. 1). Die Federn werden dabei (in erster Annäherung) als masselos angenommen; sie sind gekennzeichnet durch ihre Elastizität e (nach dem Hookeschen Gesetz) und stehen aktiv den passiven Massen m gegenüber. Zusammengehörige Werte von e und m bestimmen die Frequenz n der möglichen Schwingung:

$$n^2 = \frac{e}{m}. \quad (1)$$

Hier gehört nun zu jeder der beiden Massen m_1/m_2 je eine der äußeren Federn e_1/e_2 , während die mittlere e_{12} (mit e_{12}) zu beiden gehört. Es sind also in der ganzen Anordnung zwei selbständige Schwinger vorhanden, und doch lassen sie sich nicht deutlich voneinander trennen. Darin liegt eben das Wesen der Kopplung: Gemeinschaft eines wesentlichen Bestandteiles — hier

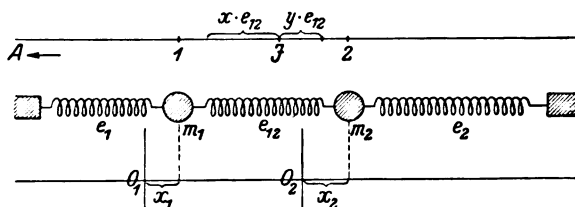


Fig. 1.

der elastischen Feder e_{12} — so daß zweiseitig elastische Kopplung vorliegt. Andererseits gehört es gerade zu den wesentlichen Aufgaben dieser Untersuchung: zu zeigen, wie eine Trennung der beiden Schwinger denkbar und in der Erscheinung möglich ist. —

Von vornherein sind unter den angegebenen Bedingungen folgende Frequenzen nach Gleichung (1) möglich:

Die Eigenfrequenzen:

$$n_1^2 = \frac{e_1}{m_1} \quad \text{und} \quad n_2^2 = \frac{e_2}{m_2}, \quad (2)$$

wenn jede Masse allein an ihrer eigenen Feder schwingt,

und die Einzelfrequenzen:

$$n_1'^2 = \frac{e_1 + e_{12}}{m_1} \quad \text{und} \quad n_2'^2 = \frac{e_2 + e_{12}}{m_2}, \quad (3)$$

wenn eine Masse in der ganzen Anordnung festgehalten wird und die andere zwischen ihrer eigenen und der Kopplungsfeder schwingt¹⁾.

Darüber hinaus liefert die mathematische Theorie noch die beiden Kopplungsfrequenzen, die für die beschriebene Anordnung im Falle völliger Symmetrie ($m_2 = m_1$, $e_2 = e_1$) lauten:

$$n_I^2 = \frac{e + 2e_{12}}{m} \quad \text{und} \quad n_{II}^2 = \frac{e_1}{m_1} = \frac{e_2}{m_2} = \frac{e}{m}. \quad (4)$$

Die Quadrate dieser Frequenzen liegen symmetrisch zum Quadrat der Einzelfrequenz: $n'^2 = \frac{e + e_{12}}{m}$; die zweite von ihnen fällt in die freie Eigenschwingung zurück.

Davon geht die vorliegende Untersuchung aus und beginnt mit einer Deutung dieser Ergebnisse, um daraus die physikalischen Bedingungen der Kopplungsfrequenz abzuleiten.

1) Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unt. 43, 1930.

1) Vgl. den früheren Aufsatz.

Da die zweite Kopplungsfrequenz mit der freien Eigenfrequenz der (als ungekoppelt gedachten) Massen übereinstimmt, wirkt die Kopplungsfeder überhaupt nicht mit, darf also keine Längenänderung erfahren. Das ist nur möglich, wenn beide Massen ihre Bewegungen völlig gleich in Periode, Amplitude und Phase ausführen. Diese Schwingungsart, die bei dem Bau des angegebenen Geräts einzeln verwirklicht werden kann, soll im folgenden als die Gleichtaktschwingung bezeichnet werden. Für die erste Kopplungsfrequenz

$n_I^2 = \frac{e + 2e_{12}}{m}$ dagegen wirkt die Kopplungsfeder mit, denn der doppelte Wert ihrer Elastizität e_{12} addiert sich zu der der einzelnen Feder e . Nach der Theorie der Schraubenfeder entspricht aber $2e_{12}$ der halben Federlänge und die Addition der Elastizitäten bedeutet eine Parallel- oder Gegeneinanderschaltung der ganzen Feder (e) und der halben Feder ($2e_{12}$). Also schwingt jede der beiden Massen zwischen ihrer eigenen Feder (e) und der halben Kopplungsfeder ($2e_{12}$); die Kopplungsfeder aber wird in der Mitte geteilt durch einen Punkt I , der während des ganzen Schwingungsvorganges in Ruhe bleibt, als sei er in ein festes Lager eingespannt. Ohne ein solches Lager kann dieser Teilpunkt nur dann fest sein, wenn er während der Bewegung mit dem ruhenden Schwerpunkt der bewegten Massen zusammenfällt: d. h. aber, die gleichen Massen schwingen in gleicher Periode und Amplitude aber in entgegengesetzter Phase. Daher soll diese Schwingungsart die Gegentaktschwingung genannt werden; auch sie muß sich bei dem mechanischen Bau des angegebenen Geräts einzeln verwirklichen lassen. —

Der Erfolg dieser physikalischen Deutung des Resonanzfalles ermutigt zu ihrer Verallgemeinerung. Auch im allgemeinen Falle wird daher die Sache so erklärt:

Die beiden Kopplungsfrequenzen entstehen immer dadurch, daß beide Massen im Gegentaktschwingen mit genau gleicher Frequenz schwingen. Sie sind die einzigen Frequenzen, die bei dem Bau des Geräts für beide Massen einander gleich sind oder sein können.

Die Kopplungsfeder teilt sich in zwei Teile, von denen jeder an je einer Masse in Parallel- oder Gegenschaltung mit den Einzelfedern zusammenwirkt. Es gibt immer einen festen inneren Teilpunkt I für den Gegentaktschwingen (wie sich zeigen wird) einen festen äußeren Teilpunkt A für den Gleichtakt, der im Ausnahmefall der Resonanz im Unendlichen liegt.

Ist der innere Teilpunkt I vorhanden, so zerlegt er die Kopplungsfeder (e_{12}) in zwei Teile mit den Elastizitäten $x \cdot e_{12}$ und $y \cdot e_{12}$. Diese

müssen in Reihenschaltung¹⁾ wieder e_{12} ergeben:

$$\frac{1}{x \cdot e_{12}} + \frac{1}{y \cdot e_{12}} = \frac{1}{e_{12}} \quad \frac{1}{x} + \frac{1}{y} = 1 \quad \text{oder:} \quad xy - (x + y) = 0. \quad (5)$$

Ferner wirkt $x \cdot e_{12}$ jetzt zusammen mit e_1 in Gegeneinanderschaltung, also mit der Elastizität $(e_1 + x \cdot e_{12})$ auf die Masse m_1 und erteilt ihr die Frequenz:

$$n^2 = \frac{e_1 + x \cdot e_{12}}{m_1}. \quad (6)$$

Andrerseits ergibt die Zusammenwirkung von $y \cdot e_{12}$ mit e_2 an der Masse m_2 die Frequenz

$$n^2 = \frac{e_2 + y \cdot e_{12}}{m_2}. \quad (7)$$

Beide Frequenzen sind mit demselben Zeichen n angeschrieben, da nach dem Vorhergehenden zu fordern ist, daß sie einander gleich sind.

Die Gleichungen (5), (6) und (7) enthalten die physikalisch notwendigen und mathematisch hinreichenden Bedingungen für die Frequenzwerte n und die Teilungszahlen x/y der Kopplungsfeder. Setzt man aus Gleichung (6) und (7) die Werte x/y in Gleichung (5) ein, so kommt:

$$n^4 - \left[\frac{e_1 + e_{12}}{m_1} + \frac{e_2 + e_{12}}{m_2} \right] \cdot n^2 + \left[\frac{e_1 + e_{12}}{m_1} \cdot \frac{e_2 + e_{12}}{m_2} - \frac{e_{12}^2}{m_1 \cdot m_2} \right] = 0. \quad (8)$$

Diese Gleichung stimmt mit der mathematischen Theorie vollkommen überein²⁾. Ihr Radikand:

$$R = \frac{1}{4} \left(\frac{e_1 + e_{12}}{m_1} + \frac{e_2 + e_{12}}{m_2} \right)^2 - \frac{e_1 + e_{12}}{m_1} \cdot \frac{e_2 + e_{12}}{m_2} + \frac{e_{12}^2}{m_1 \cdot m_2} = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{e_1 + e_{12}}{m_1} - \frac{e_2 + e_{12}}{m_2} \right)^2 + \frac{e_{12}^2}{m_1 \cdot m_2} \quad (9)$$

ist stets positiv, ihr mittleres Glied stets negativ. Sie liefert daher für n^2 stets zwei reelle positive, voneinander verschiedene Werte, aus denen nach (6) und (7) je ein Wert der Teilungszahlen x/y folgt. —

Diese durchaus elementare Lösung läßt sich nun ergänzen durch eine andere, die von den Kräften und den Verschiebungen der Massen ausgeht.

Für die in Fig. 1 dargestellte Lage beider Massen ($x_2 > x_1$) wirken auf sie die Kräfte:

$$\begin{aligned} k_1 &= -e_1 x_1 + e_{12} \cdot (x_2 - x_1) \\ k_2 &= -e_2 x_2 - e_{12} \cdot (x_2 - x_1). \end{aligned} \quad (10)$$

1) Siehe C. Fischer, Die elastische Schraubenfeder, Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unt. **38**, 118, 1925.

2) Vgl. Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, Bd. 1, 3. Aufl., S. 301.

Soll nun eine der beiden Kopplungsfrequenzen allein auftreten, so müssen die Bewegungen beider Massen in dieser Frequenz übereinstimmen. Sind sie daher einmal in entgegengesetzter oder gleicher Phase (Gegentakt oder Gleichtakt), so geht diese nie mehr verloren. Die Verschiebung der Masse m_2 kann sich von der der Masse m_1 also nur unterscheiden durch einen konstanten Faktor c , der im Gegenteil negativ wird.

$$x_2 = c \cdot x_1; \quad x_1 = \frac{1}{c} \cdot x_2. \quad (11)$$

Durch diesen einfachen Ansatz kann man aus jeder der Kraftgleichungen (10) die „fremde Koordinate“ entfernen:

$$\begin{aligned} k_1 &= -e_1 x_1 + e_{12} \cdot (c - 1) x_1 \\ k_2 &= -e_2 x_2 - e_{12} \cdot \left(1 - \frac{1}{c}\right) \cdot x_2, \end{aligned} \quad (12)$$

so daß beide dem Hooke'schen Gesetz entsprechen und die tatsächlich wirksame Elastizität liefern:

$$\begin{aligned} -\frac{k_1}{x_1} &= e_1 - (c - 1) e_{12} = E_1 \\ -\frac{k_2}{x_2} &= e_2 + \left(1 - \frac{1}{c}\right) \cdot e_{12} = E_2. \end{aligned} \quad (13)$$

Daraus aber folgt nach Gleichung (1) die Frequenz, mit der beide Massen schwingen können:

$$\frac{1}{m_1} [e_1 - (c - 1) e_{12}] = \frac{1}{m_2} \left[e_2 + \left(1 - \frac{1}{c}\right) e_{12} \right] = n^2 \quad (14)$$

und aus dieser Doppelgleichung (14) ist das Amplitudenverhältnis $\frac{x_2}{x_1} = c$ und die Kopplungsfrequenz n (jedes mit zwei Werten) zu berechnen. Das Amplitudenverhältnis liefert zugleich die Anfangsbedingungen für das Loslassen der Massen aus der Ruhe, die Frequenzwerte stimmen mit den Ergebnissen der Gleichung (8) überein, und auch die Teilung der Feder e_{12} ist in (13) enthalten, denn die Teilungszahlen x/y lassen sich durch Vergleich von (6) und (7) mit (13) berechnen. —

Zur allgemeinen Durchrechnung eignen sich zwei Sonderfälle:

Sonderfall a) Resonanz:

$$\frac{e_1}{m_1} = \frac{e_2}{m_2} \quad (15a)$$

liefert durch (9a):

$$R = \frac{1}{4} \left(\frac{e_{12}}{m_1} - \frac{e_{12}}{m_2} \right)^2 + \frac{e_{12}^2}{m_1 m_2} = \frac{1}{4} e_{12}^2 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2$$

und durch:

$$\left(\frac{1}{m_2 c} + \frac{1}{m_1} \right) \cdot (c - 1) = 0 \quad (14a)$$

folgende Werte:

I. Gegenteil

II. Gleichtakt

$$n_I^2 = \frac{e_1}{m_1} + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) e_{12} \quad n_{II}^2 = \frac{e_1}{m_1} = \frac{e_2}{m_2} \quad (8a)$$

$$x_I = \frac{m_1 + m_2}{m_2} \quad x_{II} = 0 \quad (6a)$$

$$y_I = \frac{m_2 + m_1}{m_1} \quad y_{II} = 0 \quad (7a)$$

$$c_I = -\frac{m_1}{m_2} \quad c_{II} = +1 \quad (14a)$$

unabhängig von den Massen

d. h. für den Gegenteil wird die Elastizität e_{12} der Kopplungsfeder im Verhältnis der Massen: $x:y = m_1:m_2$, ihre Länge durch Punkt I im umgekehrten Verhältnis der Massen geteilt; auch die Amplituden stehen im umgekehrten Verhältnis der Massen: $x_2:x_1 = c = -m_1:m_2$. Für den Gleichtakt scheidet die Kopplungsfeder e_{12} aus (Punkt A im Unendlichen), beide Massen schwingen mit genau gleichen Amplituden und lassen die Kopplungsfeder ungedehnt. —

Sonderfall b) gilt für gleiche Massen und stetig abgestufte Elastizitäten:

$$\begin{aligned} m_1 &= m_2 = m; \\ e_1 : e_{12} &= e_{12} : e_2 \\ \text{oder } e_{12}^2 &= e_1 \cdot e_2 \end{aligned} \quad (15b)$$

und liefert durch:

$$R = \frac{1}{4 m^2} (e_1 + e_2)^2 \quad (9b)$$

und

$$c^2 + \frac{e_2}{e_{12}} \cdot c - 1 = 0 \quad (14b)$$

die Werte:

I. Gegenteil

II. Gleichtakt

$$n_I^2 = \frac{1}{m} (e_1 + e_2 + e_{12}) \quad n_{II}^2 = \frac{e_{12}}{m} \quad (8b)$$

$$x_I = \frac{e_{12} + e_2}{e_{12}} \quad x_{II} = \frac{e_{12} - e_1}{e_{12}} \quad (6b)$$

$$y_I = \frac{e_{12} + e_1}{e_{12}} \quad y_{II} = \frac{e_{12} - e_2}{e_{12}} \quad (7b)$$

$$c_I = -\frac{e_2}{e_{12}} = -\frac{e_{12}}{e_1} \quad c_{II} = +\frac{e_1}{e_{12}} = +\frac{e_{12}}{e_2} \quad (14b)$$

Merkwürdig an den Werten x_{II}/y_{II} ist, daß einer von ihnen negativ werden muß, z. B. für $e_1 > e_{12} > e_2$ wird x_{II} negativ und der Teilpunkt der Kopplungsfeder liegt außerhalb links

von m_1 ; gleichzeitig ist $c_{II} = \frac{e_1}{e_{12}} > 1$, d. h. m_2 macht größere Ausschläge als m_1 . Dann gilt für Punkt I nicht mehr, daß seine Vorwärtsbewegung die Feder e_1 spannt und die Feder e_{12} entspannt; sondern durch die gleichzeitige größere Vorwärtsbewegung des andern Endes [$x_2 = c \cdot x_1$]

wird auch die Feder e_{12} gespannt — aber nach der andern Seite. Zu der rücktreibenden Kraft von e_1 tritt also eine vorwärtstreibende von e_{12} , d. h. im Punkte 1 findet eine Subtraktion von (Kräften und) Elastizitäten statt¹⁾.

Es ist auch schlechterdings unmöglich, diesen Sachverhalt im Punkte 1 dadurch darzustellen, daß man die Feder e_{12} in zwei Teile zerlegt, die als Zug- oder Druckfeder in dieser oder jener Richtung mit e_1 zusammenwirken. Man würde dazu eine negative Feder von A bis 1 brauchen, bei der die Richtungen der Dehnung und der zugehörigen Kraft nicht entgegengesetzt sondern gleich wären, bei deren „Spannung“ also Arbeit gewonnen würde. Nur mit dieser Annahme läßt sich Punkt A als äußerer Teilpunkt wörtlich nehmen; sonst hat er nur mathematische Bedeutung als äußerer Ähnlichkeitspunkt der gleichgerichteten, einander proportionalen Bewegungen an den Endpunkten 1 und 2 der mittleren Feder.

Bei dem Beispiel der folgenden Versuche ist $e_1 : e_{12} = e_{12} : e_2 \approx 5 : 3$. Dann liegt Punkt 1 auf der mittleren Feder bei $\frac{5}{8}$ ihrer Länge von 1, also $\frac{3}{8}$ der Länge von 2; dagegen liegt Punkt A um $\frac{3}{2}$ ihrer Länge links von 1 oder um $\frac{5}{2}$ der Länge links von 2. Der Ausgleich der Elastizitäten an den Punkten 1 und 2 lautet:

$$\begin{aligned} \text{innen:} \quad & e_1 + \frac{8}{5} e_{12} = e_2 + \frac{8}{3} e_{12} \\ \text{oder} \quad & \frac{5}{3} e_{12} + \frac{8}{5} e_{12} = \frac{3}{5} e_{12} + \frac{8}{3} e_{12}, \\ \text{außen:} \quad & e_1 - \frac{2}{3} e_{12} = e_2 + \frac{2}{5} e_{12} \\ \text{oder} \quad & \frac{5}{3} e_{12} - \frac{2}{3} e_{12} = \frac{3}{5} e_{12} + \frac{2}{5} e_{12}. \end{aligned}$$

Die Versuchsanordnung entspricht der Fig. 1 und besteht aus zwei Massen zwischen drei Federn, deren äußere Enden mit der nötigen Vorspannung in feste Lager eingespannt sind.

Die Federn sind aus Klaviersaitendraht von 0,5 mm in 40 bis 120 Windungen von etwa 16 mm Durchmesser hergestellt; für ganz weiche Federn (Kopplung) dient federharter Messingdraht von 0,3 mm Stärke.

Die Massen sind Messingstücke von etwa 35 g. Ihre Form ist so gewählt, daß das Trägheitsmoment für die Schwingungs- oder Spannungsrichtung als Achse möglichst klein wird. Sonst treten leicht Torsionsschwingungen auf, die periodisch die Energie der gradlinigen Schwingungen aufnehmen und wieder abgeben und damit die Erscheinung stören. Bewährt haben sich Messingzylinder von etwa 14 mm Durchmesser und 25 mm Länge.

An jeder Masse wurde die zugehörige Feder mit einer flach umgebogenen Öse festgeschraubt. Die Kopplungsfeder dagegen wurde nur lose eingehängt in einen Messingbügel am andern Ende der Masse, der zugleich einem andern Zwecke diente.

1) Vgl. dazu C. Fischer, Die belastete Schraubenfeder, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unt. 38, 118f, 1925.

Um nämlich die Bewegung der Massen aus der Entfernung gut beobachten bzw. im Drehspiegel auflösen zu können, wurde jede der beiden Massen mit einem „Lichtpunkt“ in Gestalt einer 2-Volt-Lampe versehen, deren Fassung mit einem kurzen Hartgummiring an die Masse



Fig. 2.

angeschraubt wurde. Die innere Zuleitung erfolgte vom Messingzylinder und der daran angeschraubten Feder aus, die Ableitung vom Gewindestück durch den (oben erwähnten) Messingbügel, der die Lampe umgab, und die daran angehängte Kopplungsfeder (schematisch in Fig. 2).

Mit Hilfe dieser „Lichtpunkte“ konnten Kurvenbilder der gleichzeitigen Schwingungen beider Massen auf folgende einfache Weise hergestellt werden: Etwa zwei Meter vor dem Schwinger wird im verdunkelten Raum der photographische Apparat (Brennweite 13,5 cm Platte $6\frac{1}{2} \times 9$) drehbar auf dem Reiterstiel einer optischen Bank aufgestellt; ein am Apparat festgeschraubtes Lineal (der „Lenker“) wird durch einen Faden bewegt, der von einem Grammophonuhrwerk aufgespult wird. Dabei laufen die Bilder der schwingenden Lichtpunkte in etwa π Sekunden über die Platte und zeichnen 8 bis 14 Schwingungen darauf. So wurden die auf Tafel XXXI in $\frac{2}{3}$ natürlicher Größe wiedergegebenen Schwingungsbilder gewonnen, zu deren Verständnis noch folgendes zu sagen ist:

Die Bilder 3 bis 7 entsprechen dem allgemeineren Sonderfall b) $m_1 = m_2$, $e_{12}^2 = e_1 \cdot e_2$; dabei wurde $e_1 : e_{12} = e_{12} : e_2 = 1,7 (\approx 5 : 3)$ gewählt und hinreichend genau durch folgende Windungszahlen der Federn verwirklicht:

41 für e_1	70 für e_{12}	119 für e_2
Gewichte: 6 g	10,3 g	16 g

Die Schwungmassen haben (einschl. Beleuchtung)

$$m_1 = m_2 = 35 \text{ g,}$$

wozu bei genauerer Rechnung noch ein Drittel der beteiligten Federmassen hinzuzurechnen sind¹⁾, so daß im Mittel ein Massenwert von 40,6 g vorliegt. Damit ergeben sich folgende Werte:

Elastizität: in ggr/cm	e_1	e_{12}	e_2	$(e_2 + e_{12})$	$(e_{12} + e_1)$	$(e_2 + e_{12} + e_1)$
	6,2	10,5	18	16,7	28,5	34,7
Frequenz in 2π sek.	n_2	n_{II}	n_1	n'_2	n'_1	n_I
ber.:	12,3	15,9	20,9	20,1	26,2	28,9
beob. (phot.)	—	16,2	—	20,6	27	28,4

1) Vgl. H. Hahn, Die Starre, S. 59f.

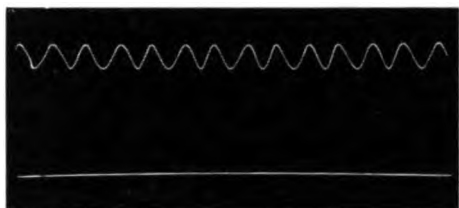


Fig. 3.

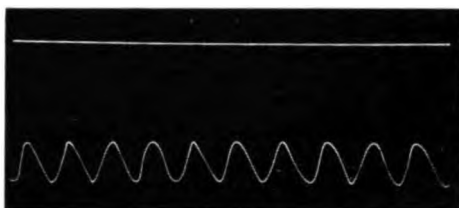


Fig. 4.

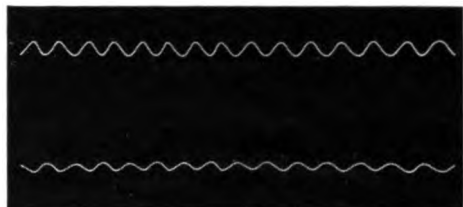


Fig. 5.

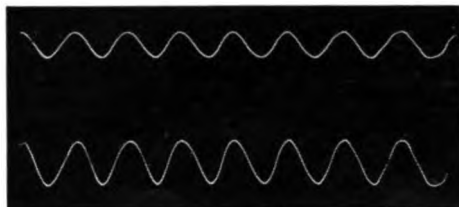


Fig. 6.

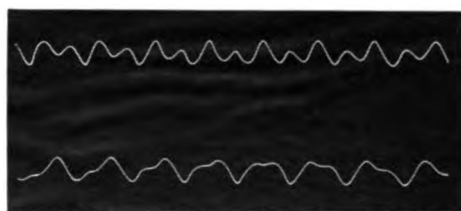


Fig. 7.

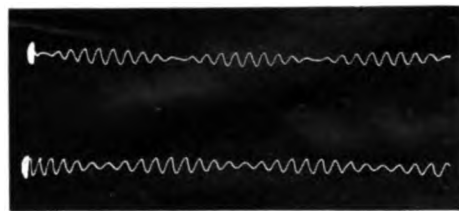


Fig. 8.

Die Bilder, Fig. 3 u. 4, zeigen zunächst die Einzelschwingungen n'_1 und n'_2 ; dabei ist die andere Masse buchstäblich an dem tragenden Wandbrett festgenagelt und liefert durch ihren Lichtpunkt eine Gerade.

In Fig. 5 und 6 sind dann die Kopplungsschwingungen n_I und n_{II} aufgenommen; von beiden Massen genau in Phase ausgeführt mit Amplituden, die nach der Berechnung im Verhältnis

$$c_I = -\frac{e_{12}}{e_1} \approx -\frac{3}{5}; \quad c_{II} = \frac{e_{12}}{e_2} \approx +\frac{5}{3}$$

stehen.

Damit sind auch durch den Versuch die beiden Kopplungsschwingungen getrennt und ihrem Wesen nach als Gleichtakt- bzw. Gegentakt-schwingung erwiesen. Auch die Frequenzen lassen sich in den Fig. 3 bis 6 nachprüfen (auszählen), wenn man weiß, daß die Punkte in π Sekunden über die Platte laufen. Das Auftreten des Teilpunkts I läßt sich nur am Gerät selbst beobachten.

Fig. 7 zeigt die Überlagerung von n_{II} und n_I , die zueinander etwa im Intervall der natürlichen Septime (4 : 7) stehen, so daß die kleinen Zacken von n_I gleichsam über die größeren von n_{II} hinweglaufen. Trotz der Überlagerung erkennt man auch hier deutlich die Gleichtakt- und Gegentakt-schwingung. So z. B. liegt in Fig. 7 (über dem Pfeil) die große Zacke in beiden Kurven nach oben (Gleichtakt), wird aber durch die kleine Zacke der größeren Frequenz in der oberen erhöht — in der unteren erniedrigt (Gegentakt). —

Der Sonderfall a) Resonanz ist in Fig. 8 bei mäßiger Kopplung wiedergegeben. Die sich überlagernden Frequenzen (in 2π sek.), $n_I = 23,2$

und $n_{II} = 20,6$, entsprechen hier etwa dem Intervall des Ganztons, und es treten an beiden Massen Schwebungen auf — aber immer abwechselnd. Gerade darin bestätigt sich wiederum die Grundvorstellung vom Gleichtakt und Gegentakt. Wenn im selben Augenblick die Überlagerung an der einen Masse ein Maximum und an der andern ein Minimum von Bewegung ergibt, so müssen die Komponenten an der einen Masse in gleicher Phase, an der andern Masse in entgegengesetzter Phase zusammen-treffen, d. h. die eine Komponente tritt an beiden Massen als Gleichtakt-, die andere als Gegentakt-schwingung auf. Gerade für diesen Fall liegt der Vergleich mit „kapazitativ“ gekoppelten elektrischen Schwingungskreisen sehr nahe¹⁾. Die sogenannte Energiewanderung von einem Schwinger zum andern wird hierdurch auf eine ganz andere Tatsache zurückgeführt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Versuche (auch quantitativ bis auf 2 Proz.) mit der Theorie übereinstimmen. Als wesentliches Ergebnis dürfte inhaltlich die physikalische Deutung und Erklärung der Kopplungsschwingungen bezeichnet werden. Methodisch dagegen liegt wohl in der elementaren Behandlung der Haupterfolg dieser Untersuchung.

1) Vgl. L. Bergmann, Beitrag zur kapazitativen Kopplung elektrischer Schwingungskreise, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unt. **43**, 70, 1930; eine Arbeit, die im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen entstanden ist.

(Eingegangen 17. Juli 1930.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VI. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN KÖNIGS- BERG, PR., VOM 4.—7. SEPTEMBER 1930.

H. Pose (Halle), Über Richtungsverteilung der von Polonium- α -Strahlen aus Aluminium ausgelösten H -Teilchen.

Bei Zertrümmerungsversuchen an Al mit Po als α -Strahler konnten bei früheren Messungen des Verfassers¹⁾ 3 energetisch verschiedene Gruppen von H -Teilchen nachgewiesen werden. Eine kürzlich veröffentlichte Arbeit²⁾ berichtete über

Messungen, die angestellt wurden, um die Reichweite der H -Teilchen dieser 3 Gruppen in Abhängigkeit von der Primärenergie, also die Anregungsenergien des Atomkerns, zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen seien, soweit das zum Verständnis der hierzu beschreibenden Versuche über die Abhängigkeit von Reichweite und Ausbeute der H -Teilchen dieser 3 Gruppen vom Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl nötig ist, kurz zusammengefaßt.

1) H. Pose, Physik. Zeitschr. **30**, 780, 1929.

2) H. Pose, Zeitschr. f. Phys. **64**, 1, 1930.

Fig. 1 zeigt eine Absorptionskurve von H -Teilchen aus Al nach vorwärts, erzeugt durch Po - α -Strahlen, die mit der von G. Hoffmann und dem Verfasser¹⁾ entwickelten Apparatur gemessen wurde. Als Ordinaten sind aufgetragen die auf den ganzen Raumwinkel umgerechneten Ausbeuten an H -Teilchen pro 10^8 α -Teilchen, als Abszissen die Absorption, die die H -Teilchen vor ihrem Eintritt in die Ionisationskammer erfahren haben. Die verwendete Al -Folie war so dick, daß die α -Teilchen in ihr vollständig abgebremst wurden. Man erhält also das H -Strahlspektrum, das von α -Teilchen aller Reichweiten von 0 cm

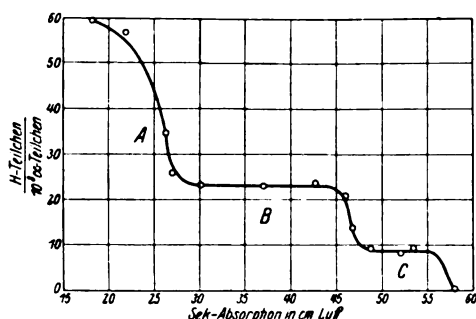


Fig. 1.

bis 3,72 cm erzeugt wird. Die so gefundenen Gruppen seien mit A , B und C bezeichnet. Durch Variation der Dicke der zu zertrümmernden Al -Folien und durch Verwendung von Primärabsorption zwischen Präparat und Al -Folien wurde der Zertrümmerungseffekt für kleine Intervalle der Primärenergie ermittelt. Das Ergebnis dieser Messungen war folgendes: Die Gruppe A wird von α -Teilchen aller Reichweiten erzeugt und ihre Besetzungszahl und Reichweite nimmt mit geringer werdender Primärenergie ab. Die Energie der oberen Grenze der Gruppe A ist gleich der maximalen Energie der verwendeten Primärstrahlung.

Anders ist das Verhalten der Gruppen B und C . Die Messungen ergaben, daß die Gruppe B nur erzeugt werden kann, von α -Teilchen einer Reichweite, die zwischen 2,3 cm und 2,5 cm liegt, die Gruppe C nur von α -Teilchen, deren Reichweite zwischen 3,6 und 3,1 cm liegt. Beide Gruppen können weder von α -Teilchen größerer oder kleinerer als den Intervallen entsprechenden Reichweiten erzeugt werden. Nach den Anschauungen der Quantentheorie des Atomkerns von G. Gamow²⁾, G. Beck³⁾ u. a. läßt sich das Verhalten der Gruppe A deuten, als normales Ein-

1) G. Hoffmann u. H. Pose, Zeitschr. f. Phys. **56**, 405, 1929.

2) G. Gamow, Zeitschr. f. Phys. **52**, 510, 1929 und Physik. Zeitschr. **30**, 717, 1929.

3) G. Beck, Zeitschr. f. Phys. **64**, 22, 1930.

dringen eines α -Teilchens in den Atomkern unter Befreiung eines H -Teilchens, das der Gruppen B und C als Resonanzeffekt zwischen den de Broglie-Wellen der α -Teilchen und Kerneigenschaften. Bei der Gruppe A verläßt das α -Teilchen gemeinsam mit dem H -Teilchen wieder den Atomkern, bei den Gruppen B und C wird das α -Teilchen vom Atomkern eingefangen.

Zur Untersuchung der Richtungsverteilung der H -Teilchen wurden mit einer Primärreichweite von 3,72 cm und einer dicken Al -Folie Absorptionskurven bei den Winkeln 48° , 65° , 105° und 135° zwischen Primär- und Sekundärstrahl gemessen. Der Winkelbereich betrug etwa $\pm 35^\circ$, doch nimmt mit größer werdender Abweichung vom mittleren Winkel die Ausbeute aus geometrischen Gründen ab, so daß die Winkelbedingungen dadurch wesentlich enger werden.

Fig. 2 zeigt die Absorptionskurven der H -Teilchen für die genannten Winkel (Winkel 48° und 105° sind der Übersichtlichkeit halber fortgelassen). Man sieht, daß mit wachsendem Winkel die Reichweiten der H -Teilchen in allen 3 Gruppen geringer werden, die Ausbeuten ändern sich nicht erheblich, sie sind für die Gruppen B und C bei 135° etwa um 25–30 Proz. geringer als bei 0° . Die relativ geringe Änderung der Ausbeute mit dem Winkel ist experimentell von Wichtigkeit, denn es wird dadurch nachgewiesen, daß die Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der H -Teilchen über alle Winkelbereiche, die

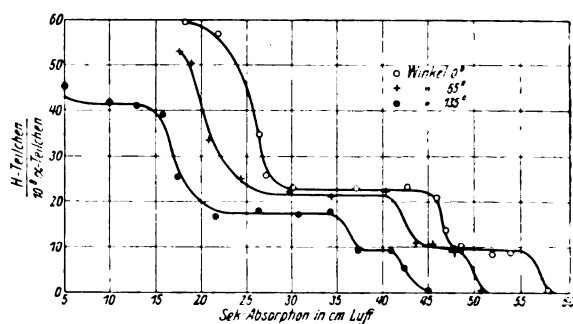


Fig. 2.

ja zur Berechnung der Ausbeute bisher immer vorausgesetzt wurde, wenigstens für Al in bezug auf die Besetzung der einzelnen Gruppen berechtigt ist. Für eine bestimmte Absorptionsdicke kann sich jedoch die Ausbeute sehr stark mit dem Winkel ändern. Betrachtet man z. B. die Ausbeuten für 20 cm Absorption bei 0° und bei 135° , so ist sie bei 135° etwa nur noch $\frac{1}{3}$ der Ausbeute bei 0° . Dies liegt daran, daß die Reichweite der Gruppe A bei 135° nur noch 19 cm beträgt, gegenüber 29 cm bei 0° .

Unter der Annahme, daß das α -Teilchen bei dem Zusammenstoß vom Atomkern eingefangen

wird, läßt sich aus Energie- und Impulssatz die Änderung der Geschwindigkeit der H -Teilchen mit dem Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl berechnen, wie dies Bothe getan hat¹⁾. Ein solcher Fall liegt bei den Gruppen B und C vor. Die aus den Reichweiten nach der Formel $R = C \frac{m}{e^2} \cdot v^3$ berechneten Geschwindigkeiten sind in Fig. 3 in einem Polarsystem eingezeichnet. Aus Energie und Impulssatz folgt,

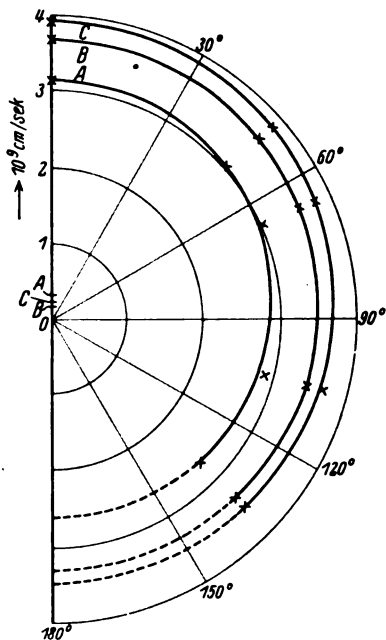


Fig. 3.

daß die Endpunkte der Geschwindigkeitsvektoren auf einem Kreis liegen, dessen Mittelpunkt um einen Betrag d in der α -Strahlrichtung verschoben ist. Durch die empirisch gefundenen Geschwindigkeitswerte sind in Fig. 3 nach der Methode der kleinsten Quadrate Kreise gelegt worden. Bei Gruppe B ergibt sich empirisch $d = 0,18 \cdot 10^9$ cm/sec theoretisch folgt, da $d = \frac{m_a \cdot v_a}{M + m_H}$, wo m_a und v_a Masse und Geschwindigkeit des α -Teilchens bedeuten, m_H Masse des H -Teilchens und M die Masse des Kernrestes, also $M = M_{Al} - m_H + m_a$. Setzt man $M = 31$ und $v = 1,37 \cdot 10^9$ cm/sec, was einer Reichweite von 2,4 cm entspricht, so wird $d = 0,177 \cdot 10^9$ cm/sec. Für Gruppe C findet man empirisch $d = 0,23 \cdot 10^9$ cm/sec und theoretisch $d = 0,20 \cdot 10^9$ cm/sec. Die Übereinstimmung ist also innerhalb der Fehlergrenzen recht gut.

Etwas anders ist die Überlegung für Gruppe A . Hier wird das α -Teilchen nicht eingefangen. Da

aber die Energie der H -Teilchen dieser Gruppe nahezu gleich der Energie der α -Teilchen ist, behält das α -Teilchen nach dem Zusammenstoß nur noch einen minimalen Betrag seiner Energie, wie dies von G. Beck¹⁾ theoretisch näher ausgeführt wurde. Man kann also auch für die Gruppe A dieselbe Rechnung durchführen und findet dann für d , wenn man aber nun für M einsetzt $M = M_{Al} - m_H$, $d = 0,236 \cdot 10^9$ cm/sec. Empirisch ergibt sich $d = 0,22 \cdot 10^9$ cm/sec. Beide Werte stimmen innerhalb des Fehlers überein.

Die Ergebnisse der hier beschriebenen Versuche über die Richtungsverteilung von Reichweite und Zahl der H -Teilchen aus Al sind in Übereinstimmung mit den Vorstellungen, die man sich auf Grund der neuen Quantentheorie des Atomkerns von dem Zustandekommen der einzelnen Reichweitengruppen zu machen hat.

Erwähnt sei noch, daß von Bothe²⁾ für 3 Reichweitengruppen der H -Teilchen aus Bor ähnliche Messungen angestellt wurden, mit Ergebnissen, die aber nur zum Teil mit den hier beschriebenen Beobachtungen an den 3 Reichweitengruppen der H -Teilchen aus Al übereinstimmen. Eine ausführliche Diskussion und ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den von Bothe beim Bor erhaltenen soll demnächst an anderer Stelle erfolgen.

1) G. Beck, l. c.

2) W. Bothe, Zeitschr. f. Phys. **63**, 381, 1930.

Guido Beck (Leipzig), Über die theoretische Behandlung der Atomzertrümmerungsprozesse.

Die Quantentheorie der aperiodischen Vorgänge, welche das Thema der heutigen Sitzung bildet, ist auch imstande, zusammen mit der Gamow-Condon-Gurneyschen Modellvorstellung, die Deutung einiger Erscheinungen der Kernphysik zu geben, welche zum Teil erst in jüngster Zeit der experimentellen Technik zugänglich geworden sind (Rutherford, Bothe, Pose u. a.).

Wir betrachten das Problem des Zusammenstoßes zwischen einem α -Teilchen und einem Atomkern. Es treten Quantenprozesse auf, von denen ich folgende fünf Typen hervorheben will:

1. Elastische Stöße (Streuung). Für diese Prozesse gilt im allgemeinen, solange die Energie der einfallenden α -Teilchen nicht die Höhe des Potentialbergs übersteigt, das Rutherfordsche Streugesetz. Wenn aber die Energie der stoßenden Teilchen gerade mit der Energie eines — virtuellen — Quantenzustandes des Kerns übereinstimmt, tritt Resonanz ein und wir er-

1) W. Bothe, Zeitschr. f. Phys. **51**, 613, 1928.

halten, ganz wie im analogen optischen Fall, anomale Streuung. Die Gesamtzahl der gestreuten Teilchen wird jeweils an einer Resonanzstelle ein Minimum. Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Streuprozesses ist von der Größenordnung 10^{-6} pro 1 cm Luft.

2. Unelastische Stöße unter Emission von Strahlung. Das einfallende α -Teilchen kann im Felde des Kerns unter Aussendung von γ -Strahlung in einen energetisch tieferen Zustand des kontinuierlichen oder diskreten Spektrums übergehen, somit entweder mit verminderter Geschwindigkeit wegfliegen oder vom Kern eingefangen werden. Die Wahrscheinlichkeit für solche Vorgänge ist so klein ($\sim 10^{-17}$), daß sie hier außer Betracht gelassen werden kann.

3. Unelastische Stöße unter Anregung des Kerns. Wenn die kinetische Energie des stoßenden α -Teilchens hinreichend groß ist, kann das α -Teilchen einen Teil seiner Energie an den Kern abgeben, so daß ein Kernniveau angeregt wird. Dieser Vorgang entspricht vollkommen der Franck-Herzschen Stoßanregung. Nach erfolgter Anregung emittiert der Kern eine ihm eigentümliche Resonanzlinie. Zur Anregung ist es nicht notwendig, daß das stoßende α -Teilchen ins Innere des Kerns gelangt, der Prozeß kann durch die Coulombsche Wechselwirkung bei der Reflexion des Teilchens an der Außenseite des Potentialberges hervorgerufen werden. Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten dieses Prozesses ist von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} und nimmt sowohl mit wachsender Ordnungszahl als auch mit abnehmender Einfallenergie der stoßenden Teilchen ab.

4. Zertrümmerungsprozesse. Wenn der gestoßene Kern nicht ausschließlich aus α -Teilchen zusammengesetzt ist, kann an Stelle eines α -Teilchens auch ein H -Teilchen angeregt oder ausgelöst werden (Ionisationsprozeß). Der Mechanismus ist dabei derselbe wie unter 3., das stoßende Teilchen fliegt mit verminderter Energie weg. Die ausgelösten H -Strahlen sind kontinuierlich über alle möglichen Geschwindigkeiten verteilt. Da aber das H -Teilchen selber beim Austritt aus dem Kern eine Potentialschwelle zu überwinden hat, werden die schnelleren Teilchen häufiger emittiert als die langsameren („Normale“ Zertrümmerung).

Stimmt die Energie der einfallenden α -Strahlen gerade mit der Energie einer Kerneigenschwingung überein, so tritt Resonanz ein und das α -Teilchen kann ungehindert durch die Potentialschwelle ins Kerninnere gelangen, einen Übergang in einen tieferen Kernzustand ausführen und die frei werdende diskrete Energie an ein H -Teilchen abgeben („Resonanzzertrümmerung“,

Augerprozeß). Das stoßende Teilchen wird dabei vom Kern eingefangen. Derartige Prozesse treten in merklicher Anzahl ein, solange die Energie des H -Teilchens ausreicht, um seine Potentialschwelle zu überwinden. Dies ist bei den Elementen bis etwa zur Ordnungszahl $Z = 30$ der Fall.

Die Wahrscheinlichkeit für derartige Prozesse ist von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} .

5. Zertrümmerung mit nachfolgender Strahlungsemission. Wenn bei einem Resonanzzertrümmerungsprozeß das stoßende α -Teilchen nicht direkt in den Grundzustand des Kerns gelangt, sondern zunächst in einen angeregten Zustand gerät, so wird es kurz danach unter Emission eines γ -Quants in den Grundzustand springen. Die Lebensdauer des angeregten Kernzustandes ist von der Größenordnung 10^{-16} sec, die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des eben besprochenen Prozesses ist von derselben Größenordnung wie die der gewöhnlichen Resonanzzertrümmerung. Solche Prozesse dürften bei den bekannten Blackettschen Aufnahmen von N -Zertrümmerung in der Wilsonkammer und bei den Experimenten von Bothe über die von α -Strahlen ausgelöste γ -Strahlung eine Rolle spielen.

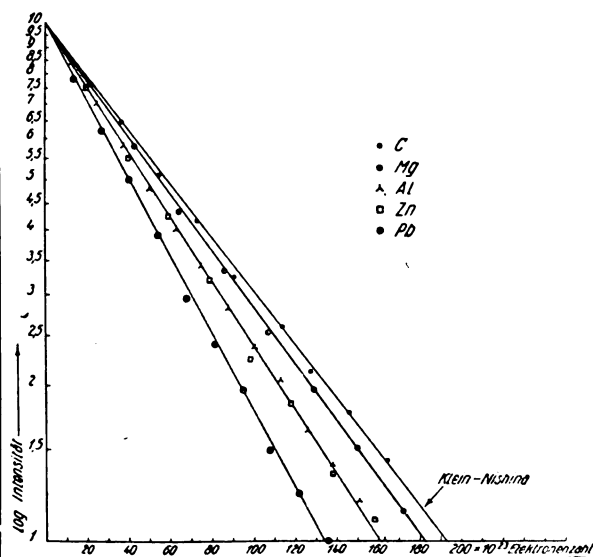
Nachdem nun diese Erscheinungen bekannt sind und die experimentellen Hilfsmittel zu ihrer genaueren Untersuchung vorliegen, wird es möglich sein, für den Kernbau alle diejenigen Fragen zu beantworten, welche die Spektroskopie für den Atombau beantwortet hat. Macht man die naheliegendste Annahme, deren Berechtigung in jedem Falle allerdings erst zu erweisen sein wird, daß jedes Teilchen im Kern sich wie unter dem Einfluß eines Zentralfeldes verhält, so kann man jedem H - und α -Teilchen im Kern drei Quantenzahlen zuordnen, welche für die Energie den Gesamtdrehimpuls und den Drehimpuls um eine bestimmte Achse in dem betreffenden Zustand maßgebend sind. Diese drei Größen lassen sich nun, immer die Legitimität der oben erwähnten Annahme vorausgesetzt, direkt aus den der Beobachtung zugänglichen Größen ablesen. Für die Energie ist dies wohl ohne weiteres klar. Um eine Aussage über den Drehimpuls zu gewinnen, gehen wir von der Bemerkung aus, daß in einem Zentralfeld durch die Angabe des Impulsmoments gleichzeitig auch die Winkelabhängigkeit der Eigenfunktionen bestimmt ist. Es ist daher möglich, aus der Richtungsverteilung der Teilchen, welche von einem Kern gestreut oder emittiert werden, auf ihren Drehimpuls zu schließen.

L. Meitner und H. H. Hupfeld (vorgetragen von H. H. Hupfeld), Prüfung der Streuungsformel von Klein und Nishina an kurzwelliger γ -Strahlung. (Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie; Physikalisch-Radioaktive Abteilung.)

Auf Grund der relativistischen Quantenmechanik von Dirac haben Klein und Nishina eine Theorie für die Quantenstreuung an freien Elektronen aufgestellt, die sich von den älteren von Compton und Dirac-Gordon gegebenen im Gebiet harter γ -Strahlen sehr stark unterscheidet. Durch Vergleich der experimentell gefundenen Streukoeffizienten der $RaB + C$ γ -Strahlung mit den theoretisch zu erwartenden Werten haben bereits Stoner und Skobelzyn die Richtigkeit der Klein-Nishinaschen Theorie wahrscheinlich gemacht. Indessen ist die Wahl von $RaB + C$ als Strahlenquelle wegen der Inhomogenität der Strahlung nicht günstig. Geeigneter ist ThC'' , dessen γ -Spektrum eine Linie bei 4,7 X. E. (10^{-11} cm) und langwelligere Linien erst in größerem Abstand aufweist. Dadurch ist ein Herausfiltern der harten Komponente allein möglich.

Mit dieser gefilterten Strahlung wurden Absorptionskurven in verschiedenen Materialien aufgenommen und, da der Absorptionsprozeß für so hohe Frequenzen praktisch nur aus Streuung bestehen kann, der Streukoeffizient σ aus den Kurven nach der Gleichung $J = J_0 e^{-\sigma x}$ (x = Absorberdicke) bestimmt. Das ThC'' -Präparat ($ThB + C$) befand sich dabei in einem starken Eisenpanzer. Die Strahlung konnte nach Durchlaufen der Absorberschichten nur durch einen 36 cm langen Kanal von 1 cm² Querschnitt austreten. Als Meßinstrument wurde ein kleines Geiger-Müllersches Zählrohr in 275 cm Entfernung von der Strahlenquelle benutzt. Durch diese Anordnung sind alle durch das Mitmessen von Streustrahlung etwa entstehenden Fehler weitgehend herabgedrückt. Als Filter diente Pb und zwar bis zu 4 cm bei den leichten Elementen. Die Absorptionskurven wurden — mit Ausnahme von C — bis auf mindestens 10 Proz. der Anfangsintensität herunter aufgenommen. Wegen der statistischen Schwankungen der Zählmethode sind die Fehlergrenzen für die einzelnen Punkte einer Kurve ± 4 Proz. Die so gewonnenen Streukoeffizienten stimmen für leichte Elemente (z. B. C) mit denen nach der Theorie von Klein und Nishina berechneten überein, während die nach Compton und Dirac-Gordon berechneten viel zu kleine Werte liefern. Bei den schwereren Elementen treten aber auch zwischen den experimentellen und den nach Klein und Nishina berechneten Werten Unterschiede auf, die mit steigender Atomnummer (anscheinend sprun-

weise) zunehmen. Dies ist aus den logarithmisch aufgetragenen Absorptionskurven ohne weiteres ersichtlich (s. Figur). Die Gerade für die C -Absorption (Streukoeffizient pro Elektron $\sigma/n = 1,21 \cdot 10^{-25}$) fällt fast völlig mit der theoretischen ($\sigma/n = 1,235 \cdot 10^{-25}$) zusammen. Die Mg -Punkte zeigen eine kleine Abweichung, während die des benachbarten Al beinahe mit der Zn -Kurve ($\sigma/n = 1,42 \cdot 10^{-25}$) übereinstimmen. Die zwischen Al und Zn liegenden Elemente haben



innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Streukoeffizienten. Die Elemente mit höherer Atomnummer fallen in das Gebiet zwischen Zn und Pb und sind der Übersichtlichkeit wegen nicht mit eingezeichnet. Für letzteres ($\sigma/n = 1,73 \cdot 10^{-25}$) beträgt die Abweichung gegen den theoretischen Wert 40 Proz. Es liegen hier also wieder die gemessenen Streukoeffizienten höher als die berechneten. Eine Erklärung dieser Unterschiede auf Grund von Photoabsorption oder klassischer (Debyescher) Streuung scheint nicht möglich. Es liegt aber nahe, hierfür das Auftreten einer Streuung der harten Strahlung an den Kernbestandteilen anzunehmen, die auch den Gang mit dem Atomgewicht erklären würde. Diese Hypothese soll durch die Bestimmung der Streukoeffizienten möglichst vieler Elemente des periodischen Systems weiter geprüft werden. Eine ausführliche Mitteilung wird in der Zeitschr. f. Phys. erscheinen.

Diskussion.

Herr Rausch v. Traubenberg (Prag): Welche Rolle spielt das Bleifilter? Inwieweit macht sich eine sprunghafte Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Stellenzahl bemerkbar?

Antwort an Herrn v. Traubenberg: Die Bleifilterung hat nur den Zweck, die weichen Komponenten der $T\beta$ -Strahlung wegzunehmen, da es notwendig ist, mit einer monochromatischen Strahlung zu arbeiten, um die Formel von Klein und Nishina, in die die Frequenz eingeht, mit der Erfahrung zu vergleichen.

Ein Sprung im Gang des Streukoeffizienten pro Elektron durchs periodische System liegt zwischen Mg und Al vor. Chao der allerdings nur wenige Elemente untersucht hat, findet dies nicht. In bezug auf Gültigkeit der Klein-Nishinaschen Formel für leichte Elemente und das Auftreten von Abweichungen mit wachsender Atomnummer stimmen seine Ergebnisse aber durchaus mit den hier vorgetragenen überein.

Antwort an Herrn Wentzel: Eine Durchrechnung zeigt, daß die Debyesche Streuung bei weitem nicht ausreicht, um die vorliegenden Abweichungen zu erklären. Für das Intensitätsverhältnis Comptonstreustrahlung zu klassischer Streustrahlung wurden Messungen von Woo im Röntgengebiet zugrunde gelegt.

Herr Beck (Leipzig): Ich glaube eigentlich nicht, daß eine vom Kern herrührende γ -Strahlstreuung von den Kernelektronen bewirkt wird. Es wird vielmehr heute allgemein angenommen, daß die Emission von γ -Strahlen durch Quantensprünge von α -Teilchen zustande kommt. Es ist denkbar, daß z. B. der große beobachtete Sprung zwischen Mg und Al so zu deuten ist, daß bei Al eine Kernresonanzstelle vorhanden ist, so daß dort die Streuung besonders groß wird. Ob ein derartiger Effekt von der Größenordnung sein kann, um die es sich hier handelt, wird allerdings erst zu untersuchen sein. (Anmerkung bei der Korrektur: Es konnte seither gezeigt werden, daß dies tatsächlich der Fall sein kann.)

Antwort an Herrn Beck: Sie meinen die Rechnungen des Herrn Kuhn. Ich weiß nicht, ob diese Übertragungen der klassischen Dispersionstheorie auf den Kern stichhaltig sind. Immerhin kann man vorläufig noch nichts über die Streuzentren im Kern aussagen, da ein einfacher Gang der Abweichungen vom theoretischen Wert mit der Atomnummer und den Kernbestandteilen nicht vorhanden zu sein scheint.

Chr. Gerthsen (Tübingen), Der Kanalstrahlenstoß.

Wenn man sich vergegenwärtigt, welchen Nutzen das Studium des Durchgangs von Kathoden- und α -Strahlen durch Materie für unsere Kenntnis von Bau und Eigenschaften der Atome gehabt hat, die sie durchquerten, so liegt die Frage nahe, ob nicht auch die Gruppe der Kanalstrahlen dem gleichen Zweck dienstbar gemacht werden

kann. Kann nicht unser Atombild gerade durch ihre charakteristischen Eigenarten, die große Möglichkeit in der Variation der Eigenschaften, was Art, Masse und Geschwindigkeit der Teilchen anbelangt, eine Bereicherung erfahren?

Ein Blick auf die zusammenfassende Darstellung der Erscheinungen der Streuung, Geschwindigkeitsverluste, Ionisation und Reichweite von Kanalstrahlen, schlechthin die Erscheinungen beim Kanalstrahlenstoß, in unseren neuen Handbüchern zeigt die Mannigfaltigkeit der Unsicherheiten und Widersprüche, die diesen Zweig der Forschung belasten. Nur im Studium der Umladungserscheinungen sind hier fruchtbare neue Erkenntnisse gewonnen worden. Im übrigen ist diesem Teil der Kanalstrahlenphysik eine ungebührlich kleine Beachtung zugewandt worden. Nun ist aber doch ein Kanalstrahlenteilchen seiner Natur nach nichts anderes als ein α -Strahlenteilchen, und dieser α -Strahl ist gerade derjenige, bei dem von allen Korpuskularstrahlen zuerst die Gesetze des Durchgangs durch Materie widerspruchsflos aufgeklärt wurden, ohne daß Irrwege eingeschlagen wurden, die ja bekanntlich bei den Kathodenstrahlen nicht vermieden worden sind. Was begründet diese Vorzugsstellung der α -Strahlenphysik? Zweifellos die Tatsache, daß infolge der ungeheuren Energiekonzentration in dem elementaren α -Strahlenteilchen an ihm die Methoden der Untersuchung des Einzelprozesses, der Nachweis und die Zählung der atomistischen Einzelteilchen entwickelt werden konnten. Hier also stand die empfindlichste Methode zur Intensitätsmessung zur Verfügung, die überhaupt erreicht werden kann, und die entscheidend dazu beigetragen hat, die Sicherheit der Kenntnis der α -Strahlengesetze zu begründen.

Eine so hohe Empfindlichkeit war bei den Intensitätsmessungen in allen älteren Kanalstrahlen-Arbeiten bei weitem nicht erreicht. Verhältnismäßig empfindlich lassen sich Auffängermessungen gestalten, das zu messende Kanalstrahlenbündel läßt man in einen Faradaykäfig fallen, der mit einem Elektrometer verbunden ist. Aber für viele Zwecke ist diese Methode, die unter reinen Bedingungen Ströme von 10^{-14} Ampère zu messen gestattet, bei Kanalstrahlen als unbrauchbar zu verwerfen. Das hat seinen Grund einmal in dem Vermögen der KS, in hohem Maße Sekundärelektronen auszulösen. Ein etwa an einem Blendenrand ausgelöstes Sekundärelektron, welches in den Käfig gelangt, wiegt bei der Ladungsmessung soviel wie ein Kanalstrahlteilchen selbst. Dann scheitert die Möglichkeit der Intensitätsmessung durch Ladungsmessung häufig ganz besonders daran, daß jede Wechselwirkung mit Materie eine Umladung nach sich zieht, die selbst bei guter Kenntnis der Gesetze

der Umladungen in ihrer Konsequenz unkontrollierbar ist.

So galt in älteren Arbeiten als sicherste Intensitätsmessung die Messung der Wärmewirkung der absorbierten Strahlung. In der Regel fiel sie auf die Lötstellen eines Thermoelementes; die Empfindlichkeitsgrenze einer solchen Messung ist bei 10^{-11} Ampère zu suchen. Man sieht, wie ungeheuer stark benachteiligt die Kanalstrahlen hier noch gegenüber den ihnen so verwandten α -Strahlen sind, von denen noch Ströme von 10^{-20} Ampère bequem zu messen sind.

Man braucht also zweifellos eine Verfeinerung der Methoden zur Intensitätsmessung. Diese ist nun leicht auf folgendem Wege zu erreichen. Man läßt die *KS* aus dem Beobachtungsraum in eine gasgefüllte Kammer treten, die von der hochvakuierten Apparatur durch ein so dünnes abschließendes Fenster getrennt ist, daß die *KS* mit hoher Energie eine erhebliche Ionisation im Gasraum bewirken. Ich habe gezeigt, daß die Zahl der erzeugten Ionenpaare ähnlich wie bei den α - und Kathodenstrahlen der Anfangsenergie der ionisierenden Teilchen proportional ist. Kennt man den Energieverbrauch pro Ionenpaar und kennt man den Energieverlust beim Durchgang durch das Fenster, — der ist aus Messungen, die Herr Eckardt (5) ausgeführt hat, zu entnehmen — so hat man hier durch Messung der Gesamtzahl der gebildeten Ionen ein sehr empfindliches Mittel zur Messung von Kanalstrahlenströmen. Durch ein Kanalstrahlteilchen von 40 *KV* werden etwa 1000 Ionenpaare erzeugt werden können. Gegenüber Auffängermessungen gewinnt man durch diese starke Multiplikation einen Empfindlichkeitszuwachs vom Faktor 1000, so daß bequem noch primäre Ströme von 10^{-17} Ampère gemessen werden können. Man erzielt aber auch außerdem einen großen Fortschritt in der Sicherheit der Messung, denn jede merkliche Fälschung durch Sekundärelektronenemission ist ausgeschlossen; zudem ist die Messung unabhängig von dem jeweiligen, zufälligen Ladungszustand des Teilchens beim Eindringen in die Ionisationskammer.

Eine natürliche Fortentwicklung der Empfindlichkeitssteigerung liegt in der sinngemäßen Anwendung des Geigerschen Spitzenzählers, der die Auszählung der einzelnen Atome im Kanalstrahlenstrom gestattet, und also dort am Platze ist, wo Ströme von der Größenordnung von 10^{-20} Ampère zu messen sind.

Die hohe Empfindlichkeit der Messungen an α -Strahlen ist somit für Kanalstrahlen erreicht. Das stellt an uns die Forderung, die gleiche Sicherheit in der Kenntnis der Gesetze in der Kanalstrahlenphysik zu gewinnen. Daß wir auf dem Wege sind, sie zu erreichen, soll im Folgenden ausgeführt werden:

Wenn ein *H*-Kanalstrahl durch Materie hindurchtritt, so werden die durch die Atome hindurchschießenden *H*-Teilchen in Wechselwirkung zu den Kernen und zu den Elektronen der Atome treten. Die Aussagen, die man über ihr Schicksal machen kann, sind sehr bestimmt.

Betrachten wir zunächst die Wechselwirkung mit den Atomkernen. Diese, als Träger schwerer Massen und starker elektrischer Felder, werden je nach der Nähe der Begegnung eine mehr oder minder starke Ablenkung von der Richtung der einfallenden Strahlen erzwingen. Wenn nur die Energie der *KS* ausreicht, tief durch die Elektronenhülle des Atoms in die Nähe des Atomkerns vorzudringen, wird man erwarten, daß die Winkelverteilung der gestreuten *KS* ebenso einem Rutherford'schen Verteilungsgesetz gehorcht, wie es für α -Strahlen von Geiger und Marsden gefunden wurde, und die Grundlage des Kernmodells geworden ist. Solange man noch nicht saubere Versuchsbedingungen zur Messung der Einzelstreuung herstellen konnte, mußte man wenigstens eine starke Zunahme der Intensität der mit hoher Geschwindigkeit reflektierten *KS* mit der Ordnungszahl des Reflektormaterials erwarten. Als starkes Hindernis für eine konsequente Verfolgung des Gedankens, daß doch mindestens die Streuung der *KS* verwandte Züge mit der α -Strahlenstreuung aufweisen mußte, ist eine Messung von Wagner (1) aufzufassen, in der festgestellt wurde, daß das Reflexionsvermögen von Aluminium zu Gold sich für *H*-Strahlen etwa

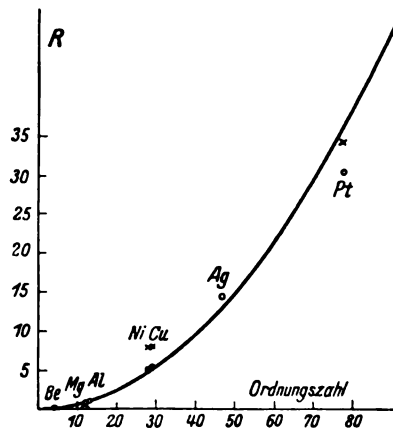


Fig. 1. Reflexionsvermögen *R* der Metalle für *H*-Kanalstrahlen hoher Geschwindigkeit als Funktion der Ordnungszahl ($R_{Al} = 1$).

wie 1:1,1 verhalten sollte. Ich (2) konnte nun gelegentlich einer Untersuchung über die von der Aufprallstelle von *H*-Kanalstrahlen auf Metalle ausgehende Strahlung den Nachweis führen, daß die Intensität der unter hohen Geschwindigkeiten reflektierten Strahlen nahezu dem Quadrate der Ordnungszahlen proportional war.

Dieses Resultat ließ erwarten, daß die Zerstreuungsgesetze für H -Kanalstrahlen sehr einfache Züge tragen müßten und daß eine sehr nahe Übereinstimmung mit dem Rutherford'schen Zerstreuungsgesetz bestehen müßte. Mit Hilfe des Geigerschen Spitzenzählers konnte nun an die Untersuchung der Zerstreuungsgesetze gleich in der saubersten Form der Untersuchung der Einzelstreuung in ganz dünnen Folien herangegangen werden. Es ist dies eine experimentelle Aufgabe, die nur durch Anwendung von Zählmethoden gelöst werden kann, denn die primären Mengen, die man durch eine dünne Folie hindurchschicken müßte, um etwa bei großen Winkeln mit thermoelektrischen Methoden noch hinreichende Intensität in den gestreuten Strahlen zu haben, würden

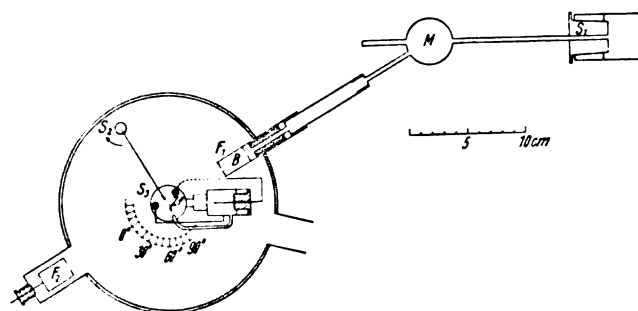


Fig. 2. Apparatur zur Messung der Einzelstreuung in dünnen Folien.

durch Energieabgabe an die Folie diese in Bruchteilen einer Sekunde zerstören. Bei Anwendung des Zählers braucht man so geringe primäre Mengen, daß ein schädlicher Einfluß auf die Zerstreuungsfolie nicht in Frage kommt. Das hat dann weiter zur Folge, daß eine außerordentlich scharfe Ausblendung und hohe Monochromatisierung der primären Strahlen angewandt werden kann. Fig. 2 zeigt ein Bild der Versuchsanordnung, mit der ich die Untersuchung der Einzelstreuung durchgeführt habe.

Die erzielten Resultate sind folgende. Die Streuung an dünnen Schichten aus leichten Atomen gehorcht sowohl was die Winkelabhängigkeit, nämlich die Proportionalität mit $1/\sin^4 \Phi/2$ anbelangt, als die absolute Zahl der in einem festen Raumwinkel gestreuten Teilchen dem Rutherford'schen Streugesetz. Die Gültigkeit dieses Gesetzes ist also zum ersten Male auf andersartige stoßende Teilchen und zudem einen ganz anderen Energiebereich der stoßenden Teilchen übertragen.

Die Wechselwirkung mit dem schweren Atomkern verursacht im allgemeinen nur eine Richtungsänderung, ein Geschwindigkeitsverlust durch Energieabgabe an den Kern ist bei kleinen Ablenkungswinkeln verschwindend klein. Anders

bei dem Zusammenstoß mit den Elektronen des Atoms. Eine einfache stoßmechanische Überlegung, die nur die elementaren Erhaltungssätze von Energie und Impuls voraussetzt, fordert, daß auf ein ruhendes Elektron die doppelte Linear- geschwindigkeit des stoßenden Teilchens übertragen werden kann. D. h., im günstigsten, statistisch sehr selten eintretenden Fall wird das H -Teilchen den 450. Teil seiner Energie an das Elektron abgeben können. Dieses ist die einfachste theoretische Erwartung.

Kann man nun nicht in einem reinen Versuch eine Aussage darüber gewinnen, welche Energie bei dem elementaren Stoß von einem H -Teilchen auf ein Elektron übertragen werden kann? Einen Schluß auf die übertragbare Energieportion möchte man aus Messungen über die höchsten Geschwindigkeiten von Sekundärelektronen gewinnen, die etwa von der Aufprallstelle von $K'S$ auf Metalle ausgehen. Man macht sich aber leicht klar, daß bei den älteren Anordnungen, bei denen die Elektronen bei dem Austritt aus dem Metall eine zu ihrer ursprünglichen durch den Stoß mitgeteilten entgegengesetzte Richtung haben, die Verhältnisse sehr verwickelt sind. So erklärt sich vielleicht, daß zwischen der Maximalgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der stoßenden Teilchen wenigstens oberhalb von 20 KV keine Abhängigkeit mehr gefunden wurde. Nach Baerwald beträgt die Maximalgeschwindigkeit der Sekundärelektronen oberhalb dieser Grenze unabhängig von der Geschwindigkeit 22 Volt.

Viel eindeutiger und in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Elementarprozeß des

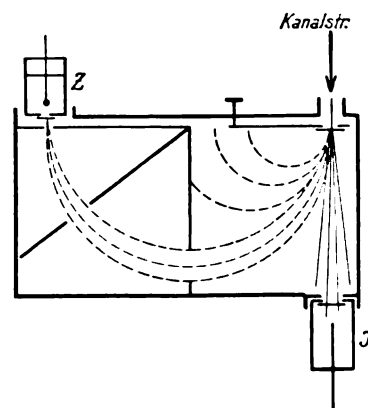


Fig. 3. Apparatur zur Messung der Geschwindigkeit von Sekundärelektronen aus dünnen Folien.

Stoßes müssen die Geschwindigkeiten der Sekundärelektronen sein, die beim Durchgang von $K'S$ auf der Rückseite einer sehr dünnen Metallfolie in Richtung der durchtretenden $K'S$ das Metall verlassen. Eine Untersuchung dieser Art wird gegenwärtig von Herrn Schneider im

Tübinger Institut ausgeführt. Wenn die Untersuchung auch noch nicht zum Abschluß gebracht ist, so illustrierte die hier mitgeteilte Messung, deren vorläufiger Charakter betont werden soll, doch sehr schön die Vorgänge beim elementaren Stoß. Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 3, die Meßresultate sind in Fig. 4 enthalten.

An diesen Kurven fällt auf, daß in der Tat mit wachsender Geschwindigkeit des stoßenden

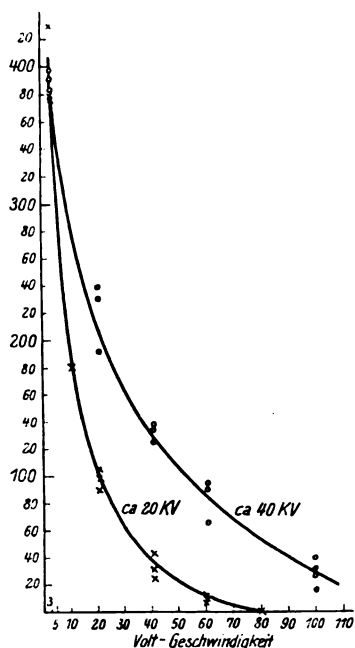


Fig. 4. Geschwindigkeitsverteilungskurven von Sekundärelektronen aus Ag-Folien.

Teilchens die Zahl der schnelleren Sekundärelektronen zunimmt und außerdem die hier beobachteten Maximalgeschwindigkeiten zunehmen. Die schnellsten Elektronen haben aber in beiden Fällen nicht unerheblich mehr Energie, als ihnen nach der reinen Stoßmechanik zukommen dürfte.

Diese Messungen werden nun durch Beobachtungen ergänzt, die ich gelegentlich des Auftretens zweifach positiver Heliumkerne beim Durchgang von Heliumkanalstrahlen durch Materie gemacht habe. Um das zweite Elektron abzureißen, muß hier eine Arbeit von 54 Volt aufgewandt werden. Faßt man den Vorgang so auf, als ob ein Atomkern von einer Geschwindigkeit, die ebenso groß ist, wie die des Heliumatoms, gegen das nun als ruhend gedachte einfach positive Heliumatom stößt, so sollte man aus denselben Erhaltungsgesetzen von Energie oder Impuls erwarten, daß erst oberhalb von Geschwindigkeiten von 97 KV die zur zweiten Ionisation erforderliche Energie übertragen wird.

Die hier gezeigte Kurve gibt das Verhältnis der zweifach positiven zu den einfach positiven

Heliumatomen. Sie beweist, daß bei dem elementaren Stoß in der Tat Energiebeträge der erforderlichen Höhe auf das Atomelektron übertragen werden können, daß die Wahrscheinlichkeit hierfür mit steigender Geschwindigkeit wächst und

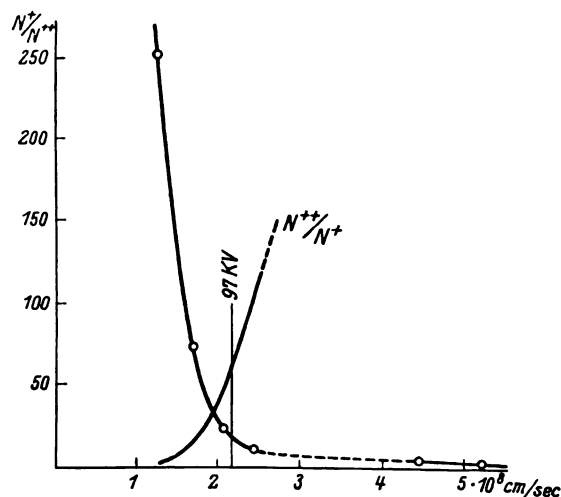


Fig. 5. Umladungsverhältnis von He^{++} - gegen He^{+} -Kanalstrahlen beim Durchgang durch dünne Folien als Funktion der KS-Geschwindigkeit.

besonders stark in der Nähe der „kritischen“ Geschwindigkeit von 97 KV zunimmt. Was diese Resultate mit den Beobachtungen von Herrn Schneider verbindet, ist die Tatsache, daß ganz offenbar im Einzelprozeß eine etwas höhere Energieportion übertragen werden kann als die elementaren Erhaltungssätze bei der Annahme von ruhenden Elektronen im Atom zulassen. Was bedeuten nun diese auf die Elektronen übertragenen Energien für den Energieverlust des stoßenden Teilchens.

Noch bis in die neueste Zeit hinein hat sich eine alte früher einmal von W. Wien geäußerte Auffassung erhalten, die glaubte, die Schwächung der Kanalstrahlenintensität beim Durchgang durch feste Körper und Gase durch ein Absorptionsgesetz $I = I_0 e^{-ax}$ beschreiben zu können. Diese Vorstellung über den Vorgang der Absorption der Kanalstrahlen kann nicht mehr aufrecht erhalten werden. Wie bei α -Strahlen schon längst gefunden und für Kathodenstrahlen in den letzten Jahren immer mehr anerkannt, so ist auch für Kanalstrahlen der Vorgang der Absorption folgendermaßen aufzufassen. Eine große Zahl aufeinanderfolgender Elementarprozesse, bei denen wie oben beschrieben Energie auf die Elektronen der gestoßenen Atome in kleinen Portionen übertragen wird, führen zur allmählichen Aufzehrung der Energie. Eine Geschwindigkeitsabnahme auf der Bahn, die gesetzmäßig mit der Geschwindigkeit selbst verknüpft ist, definiert

eine bestimmte Reichweite bei gegebener Anfangsenergie in der Materie.

Wegen des großen Interesses, das diese Frage hat, wurden gleich im Anschluß an die Messungen der Einzelstreuung Versuche zur Bestimmung der Geschwindigkeitsabnahme in Angriff genommen, die von Herrn Eckardt (5) ausgeführt worden sind.

Fig. 6 zeigt die benutzte Anordnung, Fig. 7 und 8 geben für den Durchgang durch Zelluloidfolien die beobachteten Geschwindigkeits- und Energieverluste.

Was nun die Größe der Energieverluste, ihre Abhängigkeit von der Dicke der Häutchen und

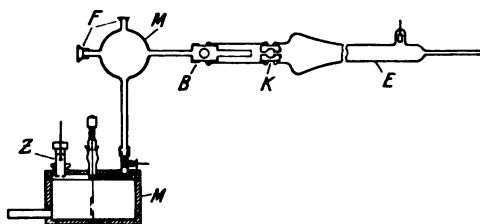


Fig. 6. Apparatur zur Messung von Geschwindigkeitsverlusten in dünnen Folien.

der Geschwindigkeit der stoßenden Teilchen anbelangt, so waren die Resultate zunächst außerordentlich überraschend. Während bei den übrigen Korpuskularstrahlen stets eine Abnahme der Energieverluste pro Wegelement mit zunehmender Geschwindigkeit beobachtet wird, tritt hier das Gegenteil ein.

Aber gerade diese Erscheinung ordnet besonders schön die Kanalstrahlen in den Rahmen der Korpuskularstrahlen ein. Jedem Physiker ist die Ionisationskurve der α -Strahlen bekannt.

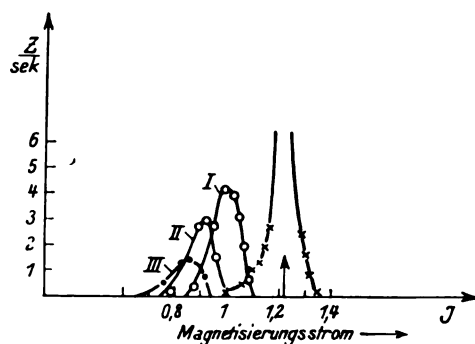


Fig. 7. Geschwindigkeitsverluste von H-KS einer Geschwindigkeit von 31 KV in Zelluloidfolien der Dicken I = 86 $\mu\mu$; II = 160 $\mu\mu$; III = 168 $\mu\mu$.

Diese sogenannte Bragg'sche Kurve zeigt das eigenartige Verhalten, daß die Ionisation eines α -Strahlenbündels gegen Ende der Reichweite über ein Maximum geht, daß dann mit abnehmender Geschwindigkeit auch eine Abnahme

des Ionisierungsvermögens beobachtet wird. Wenn auch die Frage heute noch offen steht, ob dieser Effekt auch an Einzelteilchen beobachtet werden muß, so hat doch eine Analogie zum Verhalten der Kathodenstrahlen, bei denen von Lenard und Kossel ein Ionisierungsmaximum bei etwa

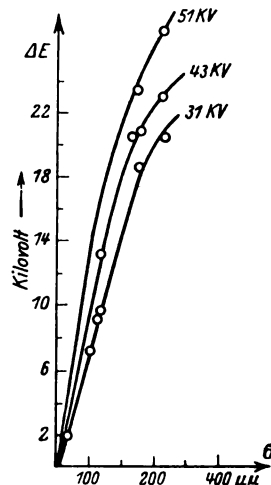


Fig. 8. Energieverluste von H-KS in Zelluloidfolien.

200 Volt gefunden wurde, den Glauben an die Realität dieses Maximums sehr gefestigt. Auf diese Analogie hat als erster Ramsauer (6) hingewiesen, außerdem zeigt eine theoretische Behandlung der Stoßvorgänge durch J. J. Thomson (7) die Notwendigkeit für das Auftreten eines solchen Maximums, welches bei positiven Strahlen bei höheren Energien der stoßenden Teilchen liegen muß als bei Kathodenstrahlen. So sind die Erscheinungen, die wir hier beobachten, gewissermaßen dadurch zu charakterisieren, daß wir uns hier bei den Kanalstrahlen auf dem fallenden Ast der Bragg'schen Kurve befinden. Ganz klar muß dieses Verhalten zutage treten, wenn wir das Ionisierungsvermögen der KS als Funktion der

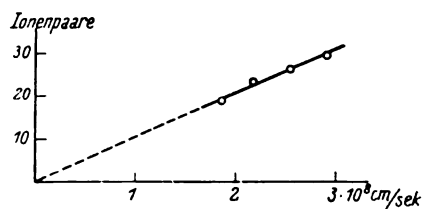


Fig. 9. Ionisierungsvermögen (Ionennpaare pro cm-Weg bei 1 mm Hg) in Luft als Funktion der Geschwindigkeit.

Geschwindigkeit untersuchen. Schon von Baerwald (8) war an einem nichtaufgelösten Kanalstrahlenbündel gezeigt, daß das Ionisierungsvermögen mit zunehmender Geschwindigkeit zunimmt.

Die Kurve, Fig. 9, zeigt, wie für einem monochromatischen KS im Energiebereich von 19–46 KV die Zahl der auf den cm-Weg bei 1 mm Druck erzeugten Ionen der Geschwindigkeit proportional ist (9), so wie die Energieverluste in einer hinreichend dünnen festen Folie der Geschwindigkeit proportional sind.

Die Art der Geschwindigkeitsverluste bedingt die Form des Reichweitengesetzes. Man überlegt sich leicht, daß Strahlen, deren Geschwindigkeitsverluste pro Weeinheit mit abnehmender Geschwindigkeit auch abnehmen, einem Reichweitengesetz $R = av^x$ gehorchen müssen, wo der Exponent x kleiner als 2 ist. Fig. 10 zeigt die

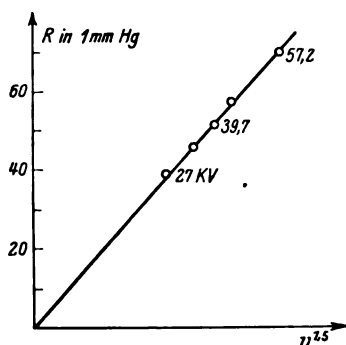


Fig. 10. Reichweite R in cm von $H-KS$ in Luft als Funktion von $v^{1.5}$ dargestellt.

Reichweiten, die aus Ionisationsmessungen (9) geschlossen wurden. Sie erweisen sich als proportional mit $v^{1.5}$. Wir wollen hier nur Wert darauf legen, daß der Exponent kleiner als 2 ist und sehen auch hierin eine strenge Konsequenz der Tatsache, daß wir bei den Kanalstrahlen uns auf dem absteigenden Ast der Braggschen Kurve befinden.

Dieses Referat sollte zeigen, daß die Kanalstrahlen bezüglich ihrer Wechselwirkung mit Materie nicht, wie man oft behauptet hat, die Züge großer Kompliziertheit und Unübersichtlichkeit der Erscheinungen tragen. Die Gesetze des Kanalstrahlenstoßes sind einfach, in ihren Grundlagen so klar und durchsichtig wie die der anderen verwandten Strahlengattungen auch.

Literaturverzeichnis.

- 1) E. Wagner, Ann. d. Phys. **41**, 214, 1913.
- 2) Chr. Gerthsen, Ann. d. Phys. **85**, 881, 1928.
- 3) Chr. Gerthsen, Ann. d. Phys. **86**, 1025, 1928.
- 4) H. Baerwald, Ann. d. Phys. **42**, 1287, 1913.
- 5) A. Eckardt, Ann. d. Phys. **5**, 401, 1930.
- 6) C. Ramsauer, Jahrb. d. Radioakt. **9**, 515, 1912.
- 7) J. J. Thomson, Phil. Mag. **23**, 449, 1912.
- 8) H. Baerwald, Ann. d. Phys. **41**, 643, 1913.
- 9) Chr. Gerthsen, Ann. d. Phys. **5**, 657, 1930.

O. Stern (Hamburg), Beugungserscheinungen an Molekularstrahlen. (Auszug.)

1. Youngsche Beugung. Beugungserscheinungen an Molekularstrahlen hätten experimentell gefunden werden müssen, da jede Anordnung zur Herstellung eines schmalen Molekularstrahls eine Youngsche Beugungsanordnung darstellt. Die Gründe, weshalb erst nach der Aufstellung der de Broglieschen Theorie diese Erscheinungen gefunden wurden, sind erstens, daß die fundamentale Bedeutung derartiger Versuche nicht erkannt wurde, zweitens, daß kein Anhaltspunkt für die Größe der in Betracht kommenden Wellenlänge λ vorlag. Nach

de Broglie ist $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$, d. h. für H_2 von $20^0 K$ ist die „wahrscheinlichste“ Wellenlänge $3 \cdot 10^{-8}$ cm. Bei einer Spaltbreite von 3μ und einer Strahlänge von 2×10 cm würde der Abstand des 1. Beugungsmaximums von der Strahlmitte 10μ sein. Versuch ist noch nicht gemacht, würde technisch durchführbar sein. Statt an einem Spalt könnte man den Strahl auch an Molekülen beugen. Versuche im Gange.

2a. Reflexion an polierten Flächen. Die Reflexion von Molekülen erfolgt nach Knudsen allgemein nach dem Kosinusetz. Ist wellenmechanisch zu erwarten, weil für die kleinen de Broglie-Wellenlängen jede Fläche rauh. Spiegelung zu erwarten bei sehr flachem Einfall, großer de Broglie-Wellenlänge und nicht adsorbierbaren Molekülen. Versuche von Knauer und Stern¹⁾ mit H_2 und He . Methodik: Nachweis des Strahls dadurch, daß der Strahl durch einen Spalt in ein im übrigen geschlossenes Gefäß läuft und dort einen Druck erzeugt, der mit einem empfindlichen Hitzdrahtmanometer gemessen wird. Bei sehr hoch polierten Flächen wurde Spiegelung bis über 5 Proz. gefunden. Die Resultate stimmen mit der Wellenmechanik überein, denn

1. ist der Betrag der Spiegelung um so größer, je flacher der Einfallswinkel ist,

2. stimmt die Größenordnung der Winkel (10^{-3}), bei denen die Spiegelung merklich wird, mit der aus der Wellenlänge (10^{-8} cm) und der geschätzten Unebenheit (10^{-5} bis 10^{-6} cm) berechneten überein,

3. nimmt die Spiegelung bei Kühlung des Strahls (Vergrößerung der Wellenlänge) stark zu.

2b. Reflexion an Kristallspaltflächen. Bei Kristallspaltflächen starke Spiegelung auch bei größeren Einfallswinkeln (30^0)²⁾. Am besten

1) Zeitschr. f. Phys. **53**, 766, 779, 1929.

2) Knauer u. Stern, l. c.

LiF^3), hier bis zu 25 Proz. Spiegelung. Allgemeiner Verlauf wie bei der Reflexion an einer matten Fläche, vgl. Kurve, Fig. 1. Höhe der hieraus berechneten Unebenheiten etwa 1 Å-E., daher Annahme, daß Unebenheiten durch die Temperaturbewegung der Gitterionen verursacht sind. Bestätigt durch neuere Versuche mit H -Atomen von Johnson⁴), wonach der der Rauigkeit

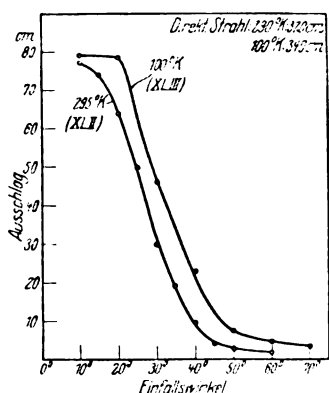


Fig. 1. Reflexionsvermögen von LiF für He .

der Oberfläche zuzuschreibende diffuse Untergrund mit steigender Temperatur des Kristalles stärker wird. Bei anderen Gasen (Ne , Ar usw.) Spiegelung nicht feststellbar⁵), ebensowenig wie bei Alkalimetallen⁶). Wie zu erwarten, geben nur die leichtesten und am schwersten adsorbierbaren Gase Spiegelung.

Im Gegensatz hierzu Versuche von Ellet und Olson⁶). Spiegelung von Hg , Cd und Zn an $NaCl$. Offenbar andere Art von Spiegelung, da diese Spiegelung im Gegensatz zur obigen sehr scharfen ganz diffus. Ferner Wellenlängen- bzw. Geschwindigkeitsauslese im reflektierten Strahl. Deutung steht noch aus.

3. Beugung am Kreuzgitter der Kristallspaltfläche. Andeutung von Beugung bei Knauer und Stern⁷), erste einwandfreie Beugung bei Stern⁸) (beides He und H_2 an $NaCl$). Endgültiger Beweis der de Broglieschen Beziehung $\gamma = \frac{h}{m \cdot v}$ durch Versuche von Ester-

mann und Stern⁹), He und H_2 an LiF . Beugendes Gitter ist das Kreuzgitter der gleichnamigen Ionen in der Kristalloberfläche. Anordnung: Eine der Hauptachsen dieses Gitters

liegt in der Einfallsebene. Die intensivsten Beugungsmaxima liegen dann auf dem Kegel um diese Hauptachse mit dem Einfallswinkel (Glanzwinkel). Demonstration des Apparats und von Beugungskurven. Die Wellenlänge wurde variiert durch Änderung von m (He und H_2) und v (Temperatur des Strahls). Die Beugungsmaxima liegen innerhalb der Versuchsgenauigkeit (weniger als 5 Proz.) in allen Fällen an der berechneten Stelle*), ebenso die schwächeren Beugungsmaxima in der Einfallsebene. Die Versuche ergeben also einen direkten experimentellen Beweis für die de Brogliesche Beziehung. Ganz kürzlich hat Johnson¹⁰) qualitativ eine analoge Beugungserscheinung bei H -Atomen an LiF gefunden.

Die Verteilung der Intensität auf die verschiedenen Ordnungen gestattet die Berechnung

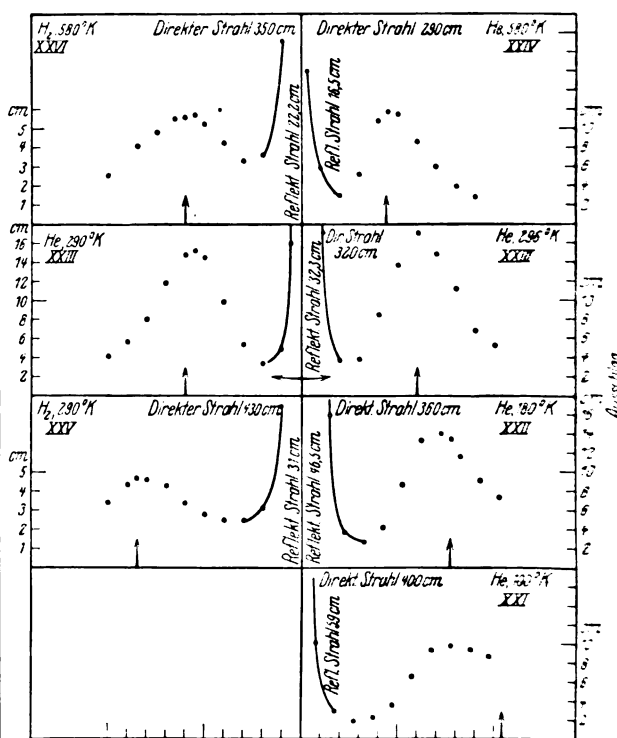


Fig. 2. Beugung von He und H_2 an LiF . Einfallswinkel $18\frac{1}{2}^\circ$.

des Potentialverlaufs an der Gitteroberfläche. Die dazu erforderlichen Rechnungen sind leider noch

*) Anmerkung bei der Korrektur: In dem kürzlich in dieser Zeitschrift (31, 777, 1930) erschienenen Referat von Kikuchi sieht es so aus, als ob diese Übereinstimmung in einzelnen Fällen nicht vorliegt, z. B. bei He von $100^\circ K$ Strahltemperatur in der auf S. 789 abgedruckten Tabelle. In der Originalarbeit ist aber ausdrücklich betont, daß diese scheinbare Abweichung theoretisch zu erwarten ist, weil der Einfallswinkel für diese langen Wellen zu klein ist. (l. c. S. 108.)

10) l. c.

3) Estermann u. Stern, Zeitschr. f. Phys. 61, 95, 1930.

4) Journ. Franklin Inst. 211, 135, 1930.

5) Taylor, Phys. Rev. 35, 375, 1930. (Sehr genaue Messung, Spiegelung $< 1\%$.)

6) Phys. Rev. 31, 643, 1928, 34, 493, 1929.

7) l. c.

8) Naturwissensch. 17, 391, 1929.

9) l. c.

nicht ausgeführt. Ferner wird die Methode eine direkte Untersuchung der Struktur adsorbierter Schichten gestatten. Jedoch besteht das Hauptresultat der Versuche in dem direkten experimentellen Beweis, daß ein gewöhnlicher Gasstrahl dieselben Welleneigenschaften hat wie ein Lichtstrahl.

Diskussion.

Herr Gans (Königsberg): Der von Ihnen erwähnte, mit wachsender Temperatur stärker werdende diffuse Schleier wird von der molekularen Rauigkeit der Oberfläche herrühren. Aus den Elastizitätskoeffizienten des Kristalls kann man ausrechnen, für welche Kristalle der intensivste Schleier zu erwarten ist, und auch die Intensitätsverteilung für jede Richtung ist leicht angebar. Quantitative Messungen würden demnach entscheiden lassen, ob molekulare Oberflächenrauigkeit wirklich der Grund der diffusen Reflektion ist.

Herr Fürth (Prag): Wenn man den Kristall stark kühlt, dann müßte die spiegelnde Reflexion zunehmen, falls die gegebene Erklärung mit Hilfe der Rauigkeit der Oberfläche infolge der Wärmebewegung richtig ist. Ich wollte fragen, ob solche Versuche von Ihnen angestellt wurden.

Arthur Korn (Charlottenburg)¹⁾. Die de Broglie-Wellen in mechanistischer Vorstellung und eine erweiterte Zustandsgleichung für Gase.

Wenn wir für ein Gas die Zustandsgleichung

$$p = c\mu \quad (1)$$

ansetzen, wo c eine Konstante ist, welche in der kinetischen Gastheorie als mit der sogenannten absoluten Temperatur proportional abgeleitet wird, die ihrerseits als proportional mit dem Mittelwerte der Quadrate der ungeordneten Geschwindigkeiten

$$\overline{V^2}$$

definiert wird, muß man sich wohl bewußt sein, daß die betreffenden Überlegungen der kinetischen Gastheorie nur dann eine berechtigte erste Annäherung ergeben, wenn die Mittelwerte der Geschwindigkeiten

$$u, \bar{v}, \bar{w},$$

welche wir etwa als die sichtbaren Geschwindigkeiten des Gases bezeichnen können, verhältnis-

1) Man vgl. zu dieser Untersuchung die früheren Abhandlungen: Die Brücke von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik. Zeitschr. f. Physik 56, 370—377, 1929; Wellenmechanik und universelle Schwingungen. Physik. Zeitschr. 30, 887—889 1929.

mäßig klein gegen

$$\sqrt[3]{V^2}$$

sind; die Berechtigung der Überlegungen gerät ebenfalls ins Wanken, wenn wir Schwingungen des Gases mit außerordentlich hohen Frequenzen ins Auge fassen, und grade dieser Fall interessiert uns sehr, wenn wir die Wellenmechanik wirklich mechanisch interpretieren wollen. Es war vorauszusehen, daß bei einer großen Frequenz ν — wir wollen der Einfachheit zunächst nur eine Schwingung ein und derselben Frequenz voraussetzen — in der Gleichung (1) das c nicht mehr mit $\overline{V^2}$, also mit der absoluten Temperatur T proportional sein wird, sondern in anderer Weise von dieser Größe und ferner auch von der Frequenz ν abhängig sein wird.

Ich will hier sogleich das mechanisch begründbare Resultat voranstellen:

$$c = \text{konst.} \sqrt[3]{T} \cdot \nu \quad (2)$$

für große ν , d. h. es könnte rechts in (2) wohl noch ein Glied additiv hinzukommen, das aber für große ν gegen das erste klein ist; z. B. könnte die Gleichung (2) so aussehen:

$$c = c_1 T + c_2 \sqrt[3]{T} \nu, \quad (2')$$

wo c_1 und c_2 Konstanten sind; für nicht sehr große ν würde dann wieder der alte Ansatz der kinetischen Gastheorie vorherrschen, für große ν der Ansatz (2). Wenn mehrere Frequenzen

$$\nu_1, \nu_2, \dots$$

in einem Raumelemente¹⁾ $d\tau$ zu berücksichtigen sind,

$$N_1 \text{ Teilchen mit der Frequenz } \nu_1,$$

$$N_2 \text{ Teilchen mit der Frequenz } \nu_2$$

usw., dann wird sich ein c von der Form

$$c \text{ proportional } \frac{N_1 \nu_1 + N_2 \nu_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots}$$

ergeben.

Der Ansatz (2) ist nun aus vielen Gründen interessant; ich habe in früheren Untersuchungen gezeigt, daß die gewöhnlichen Gleichungen der kompressiblen Flüssigkeiten

$$\left. \begin{aligned} \mu \frac{du}{dt} &= -\mu \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}, \dots \\ \frac{d\mu}{dt} &= -\mu \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right), \quad p = c\mu, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

wenn auf jedes Element $d\tau$ die Kraftkomponenten

$$-\mu \frac{\partial \psi}{\partial x} d\tau, \dots$$

1) Der Strich an $d\tau$ deutet an, daß nicht an unendlich kleine, sondern sehr kleine Elemente zu denken ist.

wirken (die natürlich in allen in Betracht kommenden Fällen auch mechanisch zu interpretieren sind), im Falle von wirbellosen Bewegungen, also bei Bestehen eines Geschwindigkeitspotentials φ , so daß

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad w = \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad (4)$$

Lösungen von der Form haben können

$$\varphi = \varphi_0 + \chi, \quad (5)$$

wo φ_0 eine Lösung der Hamilton-Jacobischen Gleichung:

$$\frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial z} \right)^2 \right\} = -\psi \quad (6)$$

ist und χ sich aus partikulären Lösungen von der Form

$$X_j = e^{\frac{\sigma_j}{2c} \varphi_0} \Phi_j(x, y, z) e^{\sigma_j t} \quad (7)$$

additiv zusammensetzen läßt. Dabei genügen die Φ_j zusammen mit den σ_j der Differentialgleichung

$$\Delta \Phi_j - \frac{\sigma_j^2}{c} \Phi_j + \frac{\sigma_j^2}{4c^2} \Phi_j \Psi = 0 \quad (8)$$

und gewissen Grenzbedingungen. Die Gleichung (8) geht in die Schrödingersche Wellengleichung über wenn

$$c = a \frac{\sigma_j}{i} = a \nu_j \quad (a \text{ konstant}) \quad (9)$$

gesetzt wird. Das ist, abgesehen von dem Faktor $\sqrt{T}$ der Ansatz (2).

Bei den früheren Untersuchungen war auf die Temperatur (also die innere ungeordnete Bewegung noch keine Rücksicht genommen), so daß also in (9) die Konstante a temperaturabhängig anzunehmen war; wir sind nun durch den Ansatz (2), der mechanisch wohl begründbar ist, einen Schritt weitergekommen.

Die Lösungen von (8) entsprechen wirklichen Eigenschwingungen, welche mit denen von Schrödinger übereinstimmen, wenn wir die von ihm angenommenen Grenzbedingungen:

$$\Phi_j, \frac{\partial \Phi_j}{\partial x}, \frac{\partial \Phi_j}{\partial y}, \frac{\partial \Phi_j}{\partial z}$$

sollen überall endlich und stetig bleiben, hinzunehmen. Es sei bemerkt, daß diese Grenzbedingungen nicht bei allen beliebigen Kräftefunktionen ψ Eigenschwingungen liefern.

Wir deuten also die Erscheinungen, welche die Wellenmechanik betrachtet, als wirkliche Schwingungen, mechanische Schwingungen, welche trabantenartig Bewegungen mit einer Kräftefunktion ψ begleiten; Wellenbewegungen

der gewöhnlichen Art sind diese Schwingungen eigentlich nicht; nur in einem besonderen Falle erhalten wir Wellenbewegungen der gewöhnlichen Form, in dem Falle, in welchem ψ konstant ist, den wir als den kräftefreien Fall bezeichnen können, und der die De Broglie-Wellen liefert, ganz unbekümmert um Grenzbedingungen in diesem Falle.

Wir betrachten in dem kräftefreien Falle nur außerordentlich große Geschwindigkeiten

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial x}, \quad \frac{\partial \varphi_0}{\partial y}, \quad \frac{\partial \varphi_0}{\partial z},$$

wie wir sie bei Kathodenstrahlen mit Geschwindigkeiten

$$v = \sqrt{\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial z} \right)^2} \quad (10)$$

vorauszusetzen haben, können dann in (8) das zweite Glied stets gegen das dritte vernachlässigen und erhalten für Φ_j die Differentialgleichung:

$$\Delta \Phi_j + \frac{v^2}{8a^2} \Phi_j = 0 \quad (11)$$

und damit für die Trabantenschwingungen der Kathodenstrahlen jedenfalls Wellenlängen

$$\lambda_j \text{ proportional mit } \frac{1}{v},$$

das sind die De Broglie-Wellen. Es kann als ganz sicher ausgesprochen werden, daß für die Erklärung dieser Wellen Relativitätsbetrachtungen in keiner Weise heranzuziehen sind, obwohl merkwürdigerweise De Broglie zu seinen Untersuchungen über den Umweg der Relativitätstheorie gelangt ist.

Im Gegensatz zu den Anschauungen mancher moderner Physiker, daß die De Broglie-Wellen allen mechanischen Anschauungen widersprechen, kann man sagen, daß gerade die Bestätigung des Auftretens dieser Wellen ein starkes Argument für die mechanischen Theorien sind.

Ich komme nun noch einmal zu dem Ansatz (2) bzw. (2') zurück. Wenn in einem Raumelemente ungeordnet alle möglichen ν vorhanden sind, so wird man, entsprechend dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetze, nach einem Verteilungsgesetze für die Frequenzen suchen. Dieses Gesetz kann¹⁾ von der folgenden Form sein: Die Anzahl dN der Teilchen, welche in einem Elemente

$$\mu d\tau$$

Frequenzen zwischen

$$\nu \text{ und } \nu + d\nu$$

1) Für große ν . Das Gesetz von Planck ist durchaus nicht das einzig mögliche.

besitzen, ist

$$dN = \frac{\text{const}}{T} e^{-\gamma \frac{v}{T}} d\nu \mu d\tau \quad (\gamma \text{ konstant}). \quad (12)$$

Der Ansatz (2) gibt zugleich von den lichtelektrischen Phänomenen Rechenschaft, der Ansatz (12) von dem Richardsonschen Gesetz des Abströmens von negativen Elektronen von erhitzten Kathoden.

Ein bedeutender theoretischer Physiker der neuen Zeit hat die mechanischen Theorien mit Münchhausen in Beziehung gebracht, der sich an seinen eigenen Haaren aus dem Sumpfe herauszieht. Ich möchte die mechanischen Theorien mehr mit dem Vogel Phönix vergleichen, der immer wieder geläutert und verjüngt aus dem Chaos vergänglicher Theorien hervorsteigt.

Diskussion.

Herr Ph. Frank (Prag): Unter welchen physikalischen Bedingungen entstehen nach Ansicht des Vortragenden rein mechanisch die den de Broglie-Wellen ähnliche Wellen?

Herr Korn: Auf Anfrage von Herrn Frank (Prag) bemerkt Vortragender, daß die Elektronen als kompressibel anzusehen sind; durch die translatorische Bewegung der kompressiblen Teilchen entstehen Schwingungen und nach der vorgetragenen Theorie die De Broglie-Wellen.

E. Gehrcke (Berlin-Charlottenburg), Objektive Vorführung der Haidingerschen Polarisationsbüschel.

Die Haidingerschen Büschel wurden bisher nur subjektiv beobachtet: Man blickt z. B. durch ein Nicolsches Prisma, welches man langsam um seine Achse dreht, so daß die Polarisationsrichtung sich beständig ändert, nach dem Tageshimmel. So sieht man dann den gelben und violetten Büschel, vorausgesetzt, daß das Auge überhaupt imstande ist, die Erscheinung zu sehen. Etwa 30 Proz. aller Personen sehen die Erscheinung nicht, und es bestehen auch hinsichtlich der Sichtbarkeit der Erscheinung Unterschiede des Lebensalters und Geschlechts¹⁾.

Wenn man versucht, die Erscheinung auch objektiv einem größeren Kreise von Zuhörern vorzuführen, so steht dem entgegen, daß die gewöhnlichen Projektionsschirme das auffallende Licht so stark depolarisieren, daß die Haidingersche Erscheinung nicht beobachtet werden kann. Ich habe nun durch Anwendung eines nicht depolarisierenden Projektionsschirmes diesen Übel-

stand behoben. Man kann sich einen solchen Schirm dadurch herstellen, daß man mit Aluminiumbronze (fertig als Ölfarbe überall erhältlich) einen gewöhnlichen Projektionsschirm anstreicht, am besten einen Schirm mit geschwärztem Untergrund. Dann wird alles auf ihn fallende Licht nur von den Metallschüppchen des Anstrichs zurückgeworfen und zwar bei Erhaltung seines Polarisationszustandes. Auf diese Weise kann man mit Leichtigkeit mit einer gewöhnlichen Projektionslampe, in deren Strahlengang ein drehbarer Nicol eingeschaltet ist, auf dem Projektionsschirm die Haidingerschen Büschel einem großen Zuhörerkreise vorführen. Schaltet man ein gradsichtiges Prisma in den Strahlengang, so erhält man die Erscheinung im Spektrum: Man sieht auf dem Projektionsschirm beim Fixieren des Blau im Fixationspunkt den nunmehr schwarzgefärbten Haidingerschen Büschel auf hellerem blauen Untergrund, sich zugleich mit dem Polarisationsprisma drehend. Beim Fixieren von Rot und Gelb sieht man die Erscheinung nicht, sondern nur in dem Spektralteil etwa von der Grenze des Blaugrünen bis zum Violett. Diese schon von Brewster beobachtete Erscheinung spricht meines Erachtens besonders dafür, daß die Haidingerschen Büschel durch die blaue Sehsubstanz der Macula lutea verursacht werden und in Analogie zu dem von Weigert¹⁾ gefundenen Dichroismus lichtempfindlicher Stoffe im polarisierten Licht stehen.

Diskussion.

Herr H. Dember (Dresden): Die blauen Büschel werden von den meisten Menschen in etwas anderer Form gesehen als Helmholtz sie in seiner Physiologischen Optik dargestellt hat. Die meisten Beobachter sehen sie fast in der gleichen Form, wie sie auch die gelb-braunen erblicken. Die Tatsache, daß manche Augen die Polarisationsbüschel nicht sehen können, kann viele physiologische Ursachen haben. Es hat sich gezeigt, daß Menschen, die an den regelmäßigen Genuß von Alkohol und Tabak gewöhnt sind, die Büschel schwer oder gar nicht wahrnehmen.

Herr Max Toepler (Dresden): Blicke ich in einem bis auf ein Fenster verdunkelten Hörsaal gegen eine Fläche (Schieferplatte des Fensterbretts, dunklen Hörsaaltisch od. dgl.) unter einem Winkel, daß das reflektierte Licht der Fläche überwiegend polarisiert ist, so kann ich jederzeit die HB leicht sehen; auch ist es mir stets gelungen, diese Erscheinung nach Schilderung an Ort und Stelle anderen sichtbar werden zu lassen.

Herr Gehrcke: Die Angaben von Helm-

¹⁾ E. Gehrcke, Archiv für Ophthalmologie, **120**, 567, 1928.

¹⁾ F. Weigert, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, besonders S. 481 ff., 1919.

holtz in seiner physiologischen Optik dürften sich dadurch erklären, daß er in jüngeren Jahren zu der Zahl derjenigen gehörte, die den Büschel nicht sehen und nach meiner Statistik die Mehrheit bilden, mit vorgerückten Jahren aber, wie es nach der Statistik ebenfalls die Norm ist, den Büschel sehen konnte. Bei Helmholtz wird man bestimmt nicht annehmen können, daß seine Fähigkeit zu beobachten in jungen Jahren gering war.

Die Fehler der experimentellen Anordnung können m. E. nicht erklären, daß viele Beobachter die Haidingerschen Büschel nicht zu sehen vermögen; so waren unter meinen Versuchspersonen eine ganze Reihe besonders guter Beobachter, die außerstande waren, die Büschel wahrzunehmen, während andere sie sofort sahen.

G. Joos (Jena), Die Jenaer Wiederholung des Michelsonversuchs.

Siehe Mitteilung Vorträge „Gauverein Sachsen—Thüringen—Schlesien“ (diese Zeitschr. **31**, 801, 1930). Ausführlicher Bericht erscheint in den Ann. d. Phys.

K. Schnetzler (Jena), Der Zeemaneffekt des Kaliumbromselenats.

Siehe Mitteilung Vorträge „Gauverein Sachsen—Thüringen—Schlesien“ (diese Zeitschr. **31**, 802, 1930).

Diskussion.

Herr Joos (Jena): Das Neuartige ist, daß ein isotroper Körper im Magnetfeld anisotrop wird, in der Weise, daß die Gittersymmetrie zutage tritt. Die andere Beobachtung (Drehung der Pol.-Ebene) spricht für die alte Erklärung der Vertauschung von π - und σ -Komponenten, daß nämlich am Ort des Linienträgers ein anderes ist, als das Vakuumfeld.

Herr Bethe (München): Die Versuche von Herrn Schnetzler lassen sich eventuell mit meiner Theorie vereinbaren. Die Isotrope des Zeemaneffektes gilt zunächst, wenn die Zeemanaufspaltung klein ist gegenüber dem Abstand der unverschobenen Multiplettkomponenten. Es wäre möglich, daß bei so großen Aufspaltungen wie in den Versuchen von Schnetzler auch theoretisch ein Einfluß der Richtung des Magnetfeldes gegenüber den Kristallachsen auf den Zeemaneffekten herauskäme, doch ist dieses Problem noch nicht durchgerechnet.

H. Rausch v. Trautenberg (Prag), Über die Erzeugung sehr hoher elektrischer Felder und ihre Anwendung in der Spektroskopie.

Da die wesentlichen Resultate der Arbeit bereits gedruckt sind (Zeitschr. f. Physik **62**, 289, 1930) sei hier nur kurz zusammengefaßt, daß es dem Vortragenden in Gemeinschaft mit R. Gebauer gelang, den Starkeffekt an der Balmerreihe des Wasserstoffes in elektrischen Feldern bis 947 600 Volt/cm (senkrecht zum Kanalstrahl) zu beobachten und auszumessen. Die Schärfe der Aufspaltungskomponenten erlaubte die Schrödingersche Theorie bis zum Gliede dritter Ordnung zu prüfen; es ergab sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Theorie. Eine Spektralaufnahme von $H\beta$ und $H\gamma$ in einem Felde von 817 600 Volt/cm wurde projiziert.

Ferner berichtete der Vortragende über Versuche gemeinsam mit R. Gebauer und G. Lewin über die Existenzgrenzen von Anregungszuständen des Wasserstoffatoms in starken elektrischen Feldern (Naturwissenschaften **18**, 417, 1930). Es zeigte sich, daß die Aufspaltungskomponenten der Wasserstoffserienlinien nur bis zur kritischen Feldstärke existenzfähig sind. Mit steigender Gliednummer verschieben sich diese kritischen Feldstärken nach kleineren Werten des Feldes; dabei verschwinden die roten Komponenten früher als die violetten. Von G. Lewin¹⁾ wurde ferner der Einfluß von Druck und Fremdgasen auf die Existenzgrenzen untersucht und gefunden, daß die Existenzgrenzen der blauen Komponenten durch Fremdgase (Helium) und Druckerhöhung etwas beeinflußt werden. Ein Spektrogramm wurde projiziert.

Zum Schlusse führte der Vortragende ein elektrostatisches Hochspannungsvoltmeter nach eigener Konstruktion mit Zeigerablesung und mit zwei Meßbereichen: 0—25 KV und 0—50 KV vor, welches von der Fa. E. Leybolds Nachfolger Köln a. Rh. zur Fabrikation übernommen worden ist. Ein Voltmeter nach dem gleichen System hatte dem Vortragenden bei seinen Untersuchungen sehr gute Dienste geleistet.

Diskussion.

Herr W. Finkelburg (Berlin): In diesem Zusammenhang ist vielleicht interessant das Ergebnis eines Versuchs, der, obwohl äußerlich völlig verschieden, in seinen Ursachen doch der von Herrn Prof. Rausch v. Trautenberg geschilderten Erscheinung des Abbrechens der Balmerreihe bei sehr hohen Feldstärken nahe ver-

¹⁾ Eine ausführlichere Mitteilung soll an anderer Stelle erscheinen.

wandt ist. Bei kondensierten Funkenentladungen in komprimiertem Wasserstoff beobachtet man im Spektrum eine starke Verbreiterung der Balmerlinien. Durch Drucksteigerung bis auf 30 Atm. erreichte ich nun, daß die ganze Balmerreihe in ein kontinuierliches Spektrum überging, in dem auch die bei geringeren Drucken noch vorhandenen Intensitätsmaxima an den Stellen der früheren Linien nun verschwunden waren. Das Kontinuum reichte dann von rot bis zur Grenze der Balmerreihe bei 3600 Å (daß es hier endet, ist zugleich der Beweis dafür, daß keine H_2 -Moleküle an der Emission beteiligt sind, da das Wasserstoff-Molekülkontinuum im kurzwelligeren Ultraviolett seine größte Intensität besitzt). Die Erscheinung, daß aus den Balmerlinien ein Kontinuum geworden ist, bedeutet, daß bei meinen Versuchsbedingungen gequantelte Zustände des H -Atoms mit der Hauptquantenzahl $n \geq 3$ nicht mehr existieren können. Die Ursache der Erscheinung scheint die gleiche zu sein wie die des Abbrechens der Balmerreihe bei Herrn Prof. Rausch v. Traubenberg und seinen Mitarbeitern R. Gebauer und G. Lewin, nämlich ein abnorm großer Starkeffekt, der dort hervorgerufen wurde durch ein außen angelegtes konstantes elektrisches Feld, bei meinem Versuch dagegen durch das ungeordnete Feld der umgebenden Atome und Ionen, also als interatomarer Starkeffekt aufzufassen ist¹⁾.

1) Die vollständigen Versuche werden demnächst in der Zeitschr. f. Phys. veröffentlicht werden.

M. Kulp (Rostock), Analyse der ultravioletten Salzsäurebanden.

Das Spektrum der Salzsäure ist bisher eingehend, aber auch fast ausschließlich, im Ultrarot untersucht worden. Über die ultravioletten Banden existieren nur kurze Mitteilungen. Da gerade diese für den Bau des Moleküls von Wichtigkeit sind, wurden die Banden zwischen 3000 Å und 4000 Å neu aufgenommen und analysiert.

Es zeigte sich, daß jede Bande aus 6 Zweigen besteht, die sich zwanglos in der Art der Fig. 1 anordnen lassen. Dabei bestehen — unter Benutzung der zunächst willkürlichen Bezeichnungen der Fig. 1 — zwischen den Linien der Zweige R und Q dieselben Differenzen wie zwischen Q' und P' , und ebenso zwischen R' und Q' dieselben wie zwischen Q und P . Auffallenderweise ordnen sich die Banden im Spektrum immer zu Paaren an. Dies legt nahe, daß es sich um ein Dublettsystem handelt und daher nicht HCl , sondern HCl^+ zuzuschreiben

ist. Welche Deutung für die Elektronenterme läßt sich nun mit den festgestellten Tatsachen vereinbaren?

Es hat sich gezeigt, daß von allen Möglichkeiten nur ein $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ = Übergang in Frage kommt. Für den höheren Term, $^2\Sigma$, ist die

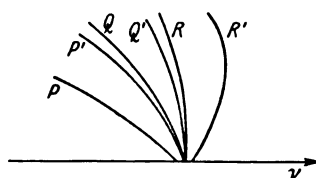


Fig. 1.

Komponente des Gesamtdrehimpulses der Elektronenbahnen $A = 0$. Es besteht nur die Wechselwirkung zwischen Spin und Rotation. Durch die parallele und antiparallele Einstellung des Spins zur Rotationsachse, mit den Komponenten $\Sigma = +\frac{1}{2}$ und $\Sigma = -\frac{1}{2}$, spalten alle Rotationsniveaus $K = 1, 2, \dots$ auf (Fig. 2). Diesen neuen Niveaus werden die Quantenzahlen $J = K + \Sigma$ zugeordnet. Nur das Niveau $K = 0$ bleibt einfach. Alle höheren Niveaus entsprechen $\Sigma = +\frac{1}{2}$, alle tieferen $\Sigma = -\frac{1}{2}$. Für den unteren Term, $^2\Pi$, ist $A = 1$. Da nun der Abstand der

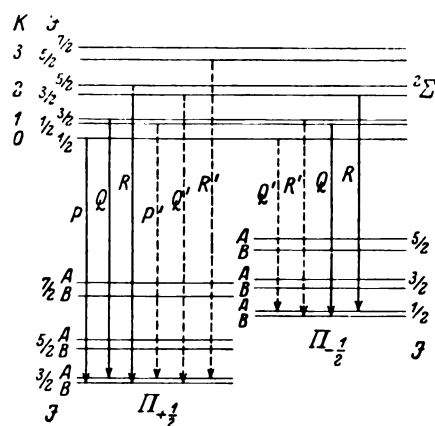


Fig. 2.

beiden Banden eines Paares, das ist der Dublett-Abstand, groß ist, oder anders gesagt, die Wechselwirkung zwischen A und dem Spin stark ist, haben wir angenähert den Hundschen Kopplungsfall a). Wir erhalten daher, entsprechend dem Dublettcharakter, für parallele und antiparallele Einstellung des Spins die Terme $\Pi_{+\frac{1}{2}}$ und $\Pi_{-\frac{1}{2}}$, und demnach auch zunächst 2 Rotationstermfolgen. Mit zunehmender Rotation entfernen wir uns aber mehr und mehr vom Kopplungsfall a). Dies hat zur Folge eine Entkopp-

lung des Spins und des resultierenden Elektronenbahndrehimpulses (unselbständige Entkopplung), und damit verbunden, eine Aufspaltung aller Rotationsniveaus in A - und B -Niveaus, wie in Fig. 2. Welche Kombinationen dieser Terme sind nun möglich?

Betrachten wir die eine Bande eines Bandenpaares, ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{+\frac{1}{2}}$, so sind, unter Berücksichtigung der Kronigsschen Symmetrieeigenschaften „positiv“ und „negativ“, vom ${}^2\Sigma$ -Zustand aus nach dem Endniveau $J = \frac{3}{2}$ 6 Übergänge möglich, drei in der Figur ausgezogene und drei gestrichelte, die je nach der Änderung von J mit P , Q oder R bzw. P' , Q' oder R' bezeichnet sind. Die Figur läßt auch erkennen, daß einerseits R und Q' , andererseits Q und P' dicht beieinander liegen müssen, während P und R' zu beiden Seiten davon liegen. Ebenso erhalten wir natürlich für die übrigen Endniveaus $J = \frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$, $\frac{9}{2}$. . . je 6 Linien und hiermit 6 Zweige, von denen wiederum R und Q' , sowie Q und P' dicht benachbart sind, während zu beiden Seiten R' - und P -Zweig liegen. Ganz Analoges erhalten wir für die andere Bande des Dubletts, ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{-\frac{1}{2}}$.

Beide unterscheiden sich durch die ausfallenden Anfangslinien. Hieran war aber bei den HCl^+ -Banden zu erkennen, daß der Π -Term ein verkehrter Term ist. Diese Deutung gibt nun aber die Anzahl der Zweige und das Aussehen der Banden, wie es im Spektrum gefunden wurde. Ebenso läßt sich zeigen, daß die aus dem Niveauschema abgelesenen Kombinationsbeziehungen gerade die anfangs erwähnten und im Spektrum nachgewiesenen sind. Endlich kann auch über die relativen Intensitäten der Zweige eine Aussage gemacht werden. Die in der Figur gestrichelten Kombinationen, die bei der einen Bande von $\mathfrak{S} = -\frac{1}{2}$ nach $\Pi_{+\frac{1}{2}}$, bei der anderen von $\mathfrak{S} = +\frac{1}{2}$ nach $\Pi_{-\frac{1}{2}}$ gehen, entsprechen einem gleichzeitigen Sprung von zwei schwach gekoppelten Bewegungen im Molekül. Sie werden deshalb unwahrscheinlicher und geringer an Intensität sein als die übrigen, bei denen sich nur eine Bewegung ändert. Dieser Intensitätsunterschied findet sich ebenfalls im Spektrum wieder. Die weitgehende Übereinstimmung kann somit als Beweis für die Richtigkeit der Deutung angesehen werden.

Diskussion.

Herr Weizel (Rostock): Ich möchte auf einige enge Zusammenhänge zwischen dem Spektrum von HCl^+ und dem theoretisch außerordentlich wichtigen OH -Spektrum hinweisen. Das OH -Spektrum zeigt 6 Hauptzweige, die den stärkeren Zweigen von HCl^+ entsprechen, wenn man die

beiden Dublett Komponenten zusammen nimmt. Daneben sind zunächst noch sechs schwache Zweige, die den schwächeren HCl^+ -Zweigen entsprechen. Nur sind diese Nebenzweige bei OH viel schwächer als bei HCl^+ . Dies rührt daher, daß die Koppelung zwischen Spin und Bahndrehimpuls bei OH viel kleiner ist als bei HCl^+ und deshalb „zufällige“ gleichzeitige Sprünge bei OH viel weniger häufig sind als bei HCl^+ . Bei OH treten außerdem noch irreguläre Satellitenzweige auf, die der Theorie bisher noch Schwierigkeiten machen. Es ist befriedigend, daß bei HCl^+ diese Zweige fehlen und die Schwierigkeiten bei OH mehr zufälliger Natur zu sein scheinen.

H. Senftleben und O. Riechemeier (Breslau), Über die Reaktionskinetik bei der Bildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen.

Die Verfasser haben vor kurzem ausführlich über eine Methode berichtet¹⁾, bei der die Rückbildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen durch Messung des Wärmeleitvermögens eines Atom-Molekülgemisches quantitativ untersucht wird. Wenn einem solchen Gemisch von außen keine neue Energie zugeführt wird, so nimmt die Zahl der Atome und damit die Wärmeleitfähigkeit ab. Diese Abnahme wird nach einem Registrierverfahren gemessen, und aus dem Wert des Wärmeleitvermögens in jedem Zeitpunkt kann der Absolutwert der jeweils vorhandenen Wasserstoffatome bestimmt werden.

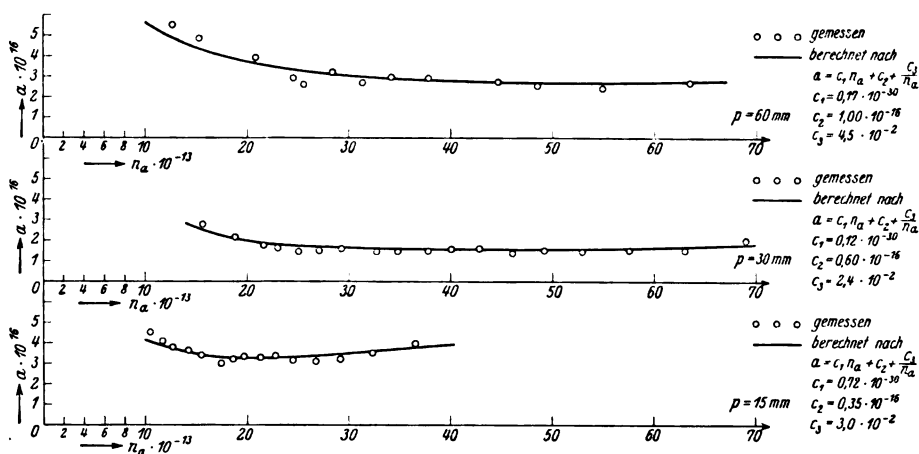
Die allgemeinste Differentialgleichung, welche die zeitliche Abnahme der Wasserstoffatome wiedergibt, lautet:

$$-\frac{dn_a}{dt} = c_1 n_a^3 + c_2 n_a^2 + c_3 n_a.$$

Dabei bedeutet n_a die Atomzahl, t die Zeit; c_1, c_2, c_3 sind Konstanten, deren Wert aus den Messungen bestimmt werden soll. Das erste Glied der Gleichung gibt die Wirkung der Dreierstöße zwischen drei Atomen im Gasraum wieder, das zweite Glied stellt die Dreierstöße zwischen zwei Atomen und einem Molekül dar und enthält gleichzeitig die Zweierstöße an der Wand. Das dritte Glied ist ein Maß für eine Wandreaktion, bei der jedes auf die Oberflächen auftreffende Atom verschwindet. Durch sorgfältige Vorbehandlung²⁾ der festen Oberflächen vor jedem einzelnen Versuch konnte diese Reaktion — wie die Diskussion der Resultate zeigt — auf ein Minimum

1) H. Senftleben u. O. Riechemeier, Ann. d. Phys. **6**, 105, 1930.

2) H. Senftleben u. O. Riechemeier, Physik. Zeitschr. **30**, 745, 1929.



herabgedrückt werden, so daß die Raumreaktion die Rückbildung der Wasserstoffmoleküle entscheidend bestimmte.

Es erschien den Verfassern besonders wichtig, durch Variation des Druckes Aufschluß darüber zu gewinnen, wie weit das zweite Glied der Gleichung durch die Dreierstöße zwischen zwei Atomen und einem Molekül, die proportional der Molekülanzahl und damit dem Druck sind, und durch die Zweierstöße an der Wand, welche vom Druck unabhängig sein müssen, bestimmt wird. D. h. es sollte die Druckabhängigkeit der Konstanten c_2 ermittelt werden. Deshalb wurde der Verlauf des Wärmeleitvermögens bei einem Druck von 60, 30 und 15 mm Hg gemessen und die erhaltene Abklingungskurve in der Weise mit der Reaktionsgleichung verglichen, daß die gemessene Kurve in kleinen Intervallen durch die einfachere Beziehung $-\frac{dn_a}{dt} = a \cdot n_a^2$ approximiert wurde¹⁾. Der Parameter a muß die Form

haben $a = c_1 n_a + c_2 + \frac{c_3}{n_a}$, wie ein Vergleich mit der allgemeinen Reaktionsgleichung unmittelbar ergibt. Solange die Wandreaktion, die durch das dritte Glied wiedergegeben wird, klein ist, muß a eine lineare Funktion der Atomzahl n_a sein. Erst bei kleinen n_a -Werten wird sich das dritte Glied bemerkbar machen. Die Figur gibt eine Darstellung der a -Werte in Abhängigkeit von der Atomzahl bei den verschiedenen Drucken wieder. Die Kurven zeigen bei großen n_a -Werten einen geradlinigen Verlauf, und erst bei kleinen Atomkonzentrationen tritt die Wandreaktion als Krümmung der Kurve deutlich hervor. Die aus der Messung bestimmten Werte der Konstanten sind in der Figur angegeben. Während die Drucke im Verhältnis 4 : 1 stehen, fällt die Konstante c_2 auf etwa ein Drittel ihres Ausgangswertes; d. h.

c_2 ist wesentlich druckabhängig, was darauf hinweist, daß die Dreierstöße im Raum zwischen zwei Atomen und einem Molekül gegenüber den Zweierstößen an der Wand stark hervortreten. Die Konstante c_2 , die ein Maß für die Dreierstöße zwischen drei Atomen ist, zeigt keinen systematischen Gang mit dem Druck.

Eine Bestimmung des Stoßdurchmessers der Atome beim Dreierstoß zwischen drei Atomen und zwischen zwei Atomen und einem Molekül aus den gemessenen Werten der Konstanten ergibt in Übereinstimmung mit dem früher erhaltenen Wert ein Verhältnis von 3,5 : 1; d. h. die Atome haben beim Stoß zwischen drei Atomen einen etwa zehnmal größeren Wirkungsquerschnitt als beim Stoß zwischen zwei Atomen und einem Molekül. Der im letztgenannten Fall sich ergebende Querschnitt ist nur unwesentlich größer als der gaskinetische.

Hermann Senftleben (Breslau), Magnetische Beeinflussung des Wärmeleitvermögens paramagnetischer Gase.

Wie in einer Reihe früherer Arbeiten¹⁾ gezeigt wurde, stellt die Untersuchung des Wärmeleitvermögens eines Gases eine empfindliche Methode dar, um sehr kleine Änderungen im molekularen Zustand des Gases nachzuweisen und einer Messung zugänglich zu machen. Bei Gelegenheit anderweitiger Untersuchungen ergab sich die Frage, ob auch die Änderung im Zustand eines Gases, welche erfolgt, wenn man dasselbe in ein Magnetfeld bringt, sich durch eine Änderung des Wärmeleitvermögens bemerkbar machen würde. Der zunächst an Luft angestellte Versuch zeigte, daß die Wärmeleitfähigkeit dieses Gases in einem Magnetfeld von einigen Tausend Gauß

1) Näheres Ann. d. Phys. I. c.

1) Siehe z. B. H. Senftleben u. O. Riechmeier, Ann. d. Phys. 6, 105, 1930.

um ca. 1 Proz. kleiner war als ohne Feld. Untersuchungen der einzelnen Bestandteile der Luft ergaben das Resultat, daß Sauerstoff den erwähnten Effekt zeigte, während er bei Stickstoff ausblieb. Ebenso wie Sauerstoff verhielt sich Stickstoffoxyd, während Wasserdampf, Wasserstoff, Helium, Argon, Neon ebenso wie Stickstoff den Effekt nicht oder nur so schwach zeigten, daß vorläufig noch nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob er diesen Gasen zukommt oder von einer geringen Verunreinigung mit Sauerstoff herrührt. Hieraus folgt, daß die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit im Magnetfeld ein den paramagnetischen Gasen (O_2 , NO) eigentümlicher Effekt ist.

Die quantitativen Untersuchungen des Effektes wurden zunächst an O_2 ausgeführt. Auf die experimentellen Einzelheiten soll in diesem kurzen Bericht nicht näher eingegangen werden; erwähnt sei nur, daß zur Herstellung schwacher Felder (bis ca. 300 Gauß) ein großes Solenoid verwendet wurde, welches über die Apparatur zur Messung des Wärmeleitvermögens geschoben werden konnte. Das auf diese Weise erzielte Feld ist exakt zu berechnen und vollständig homogen. Für größere Feldstärken wurde ein Halbringelektromagnet benutzt, dessen Polabstand mehrere Zentimeter groß gemacht werden mußte. Hierdurch war eine ziemlich starke Inhomogenität des Feldes bedingt, die eine Angabe der wirklichen Feldstärke nur mit einer Genauigkeit von ca. 10 Proz. zuließ.

In Fig. 1 ist der Verlauf des Effektes in Abhängigkeit von der Feldstärke wiedergegeben; als Ordinate ist die relative Abnahme des Wärmeleitvermögens ($-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$), als Abszisse die magnetische Feldstärke ($\mathfrak{H}$) aufgetragen. Der Effekt

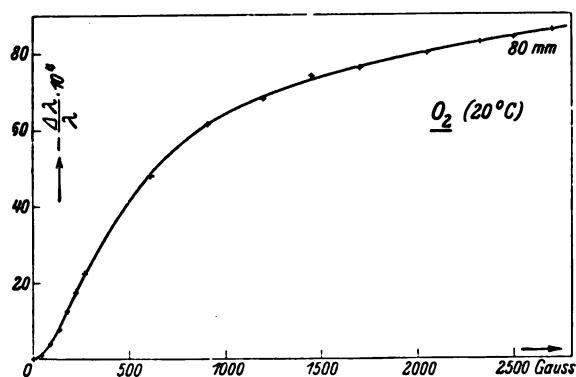


Fig. 1.

steigt zunächst quadratisch mit der Feldstärke, dann linear und strebt schließlich einem Sättigungswerte zu. Dieser liegt bei Sauerstoff in der Größenordnung von 1 Proz. Das quadratische Ansteigen bei kleinen Feldstärken ist mit Ge-

nauigkeit nachweisbar; der Wert der Feldstärke, bis zu der diese Gesetzmäßigkeit gilt, nimmt mit wachsendem Druck zu. Bei 125 mm Druck liegt diese Feldstärke ungefähr bei 130 Gauß. Die Größe des Effektes, d. h. der Wert von $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ nimmt mit wachsendem Druck ab, und zwar ist aus den Messungen zu entnehmen, daß in dem Bereich, in dem der quadratische Anstieg mit der Feldstärke gilt, der Effekt umgekehrt proportional dem Quadrat des Druckes (p) ist. Bei kleinen Feldstärken gilt also:

$$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \text{const} \frac{\mathfrak{H}^2}{p^2}.$$

Dieselben Gesetzmäßigkeiten, welche hier für Sauerstoff gefunden sind, gelten auch für Stick-

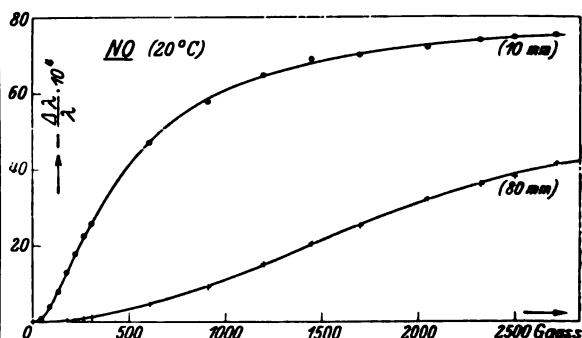


Fig. 2.

stoffoxyd, nur mit anderen Konstanten. Fig. 2 zeigt Messungen an diesem Gase bei zwei verschiedenen Drucken.

Ausführliche Messungen an Sauerstoff von verschiedenen Drucken in dem augenblicklich erreichbaren Meßbereich von 10 bis 3000 Gauß zeigen nun, daß nicht nur bei kleinen Drucken der Effekt von dem Argument $\frac{\mathfrak{H}}{p}$ abhängt, sondern daß man in dem ganzen Feldstärkenbereich und bei Drucken von 20 mm aufwärts stets einen bei einem Druck p und einer Feldstärke $\mathfrak{H}$ gemessenen Wert von $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ wieder erhält, wenn man p und $\mathfrak{H}$ um den gleichen Faktor verändert. Hieraus folgt, daß der Effekt in den angegebenen Intervallen stets durch das Argument $\frac{\mathfrak{H}}{p}$ bestimmt ist.

Die Messungen, welche zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf den Effekt unternommen wurden, zeigten eine starke Abnahme des Effektes mit abnehmender Temperatur, wenn Feldstärke und Druck konstant gehalten wurden. Experimentelle Schwierigkeiten erlaubten bisher nicht, die Abhängigkeit von der

Temperatur mit derselben Sicherheit zu bestimmen, wie sie bei den Messungen des Einflusses von Feldstärke und Druck erreichbar war. Die bisher vorliegenden Resultate bei den absoluten Temperaturen (T) von 80° , 200° und 293° weisen darauf hin, daß das Argument der den Verlauf des Effektes bestimmenden Funktion von der Form zu sein scheint:

$$\frac{\mathfrak{H}}{p} \sqrt{T}.$$

Da bisher wohl noch keine theoretischen Anhaltspunkte vorhanden sind, aus denen man ohne weiteres auf die Form der Funktion, welche den Effekt in Abhängigkeit von $\mathfrak{H}$, p und T bestimmt, schließen kann, so wurde versucht, eine möglichst einfache Funktion zu finden, welche sich den gemessenen Werten innerhalb der Fehlergrenzen der Messung anpaßt. Es ergab sich, daß dies am einfachsten erreichbar war durch den Ansatz:

$$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{ax^2}{1+bx+cx^2},$$

wobei $x = \frac{\mathfrak{H}}{p} \sqrt{T}$ ist. (a, b, c sind Konstanten.)

Fig. 3 zeigt, wie sich gemessene und berechnete Werte decken.

Ein Versuch, diese Resultate theoretisch zu deuten, soll hier nicht unternommen werden. Hingewiesen sei nur auf einen Zusammenhang,

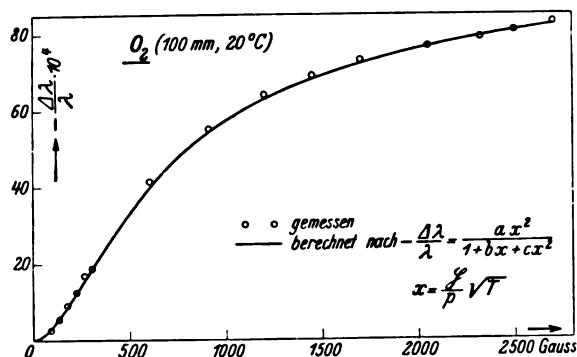


Fig. 3.

welcher sich daraus ergibt, daß es nach den Messungen möglich ist, die Größe $\frac{\mathfrak{H}}{p} \sqrt{T}$ als Argument anzunehmen. Ersetzt man den Druck p durch die Temperatur T und die Zahl n der Moleküle pro Volumeneinheit, so wird das Argument proportional $\frac{\mathfrak{H}}{n \sqrt{T}}$. Andererseits kann $\sqrt{T}$ durch die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle

($\bar{c}$) ausgedrückt werden; berücksichtigt man dann noch, daß das Produkt $n \cdot \bar{c}$ umgekehrt proportional der mittleren Stoßzeit (t_s), d. h. der mittleren Zeit zwischen zwei Zusammenstößen ist, so nimmt schließlich das Argument die Form an:

$$\mathfrak{H} \cdot t_s,$$

d. h. der Effekt wird lediglich bestimmt durch das Produkt aus Feldstärke und mittlerer Stoßzeit. Hierin kann man vielleicht einen Hinweis darauf sehen, daß die Einstellung der Moleküle im Magnetfeld in einer Zeit vor sich geht, welche von der Größenordnung der Stoßzeit ist. Ist diese zu kurz, so kann eine vollständige Einstellung der Moleküle nicht erfolgen; erst wenn der Druck genügend klein geworden, bzw. die Temperatur genügend hoch ist, wird die Einstellung der Moleküle praktisch vollständig sein und eine Grenze in dem Einfluß des Magnetfeldes erreicht sein¹⁾. Auf diesem Wege gelangt man also zu einer verhältnismäßig zwanglosen Deutung der Druck- und Temperaturabhängigkeit des beschriebenen Effektes.

Die Untersuchungen werden weiter fortgeführt. Zunächst sollen die hier angegebenen Gesetzmäßigkeiten genauer geprüft und eventuell sichergestellt werden; ferner sind zur weiteren Klärung der Ursachen des Effektes Versuche mit andern Gasen in Angriff genommen.

Diskussion.

Herr Hund (Leipzig): Läßt sich die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von dem Winkel zwischen Wärmestrom und Magnetfeld feststellen?

Herr Senftleben (Breslau): Sämtliche hier erwähnten Messungen sind ausgeführt, während der Wärmestrom senkrecht zum Magnetfeld stand. Messungen mit dem Wärmestrom parallel zum Felde sind schwieriger auszuführen. Einige Versuche, bei denen der größte Teil des Wärmestromes parallel dem Felde verlief, zeigen einen ähnlichen Verlauf von $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ mit der Feldstärke wie die angegebenen Messungen; aber die Absolutwerte sind erheblich kleiner.

1) Auf die Möglichkeit einer solchen Deutung wiesen bei Gelegenheit früherer Diskussionen im Anschluß an meine ersten Beobachtungen die Herren Debye und Reiche hin.

B. Lange, Über eine neue Art von Photozellen.

2. Mitteilung¹⁾.

Das Verhältnis der neuen Photozelle zur alten läßt sich durch den Vergleich eines Kristalldetektors mit einer Elektronenröhre charakterisieren. Bei der alten Photozelle und beim Elektronenrohr erfolgt der Elektronenausstritt in ein Vakuum. In beiden Fällen unter Anwendung eines Hilfspotentials. Die neue Photozelle zeichnet sich ebenso wie der Kristalldetektor durch besondere Einfachheit aus, so daß eine Hilfspannung nicht erforderlich ist. Gemeinsam ist auch der neuen Photozelle und dem Kristalldetektor eine Grenzschicht hohen Kontaktwiderstandes und das Vorhandensein zweier Materialien von möglichst verschiedenem Elektronenaustrittspotential. Insofern unterscheidet sich allerdings die neue Photozelle von einem Detektor, als dessen störende Eigenschaften, die Inkonzanz und der geringe Energieumsatz, in Fortfall kommen. Gerade hinsichtlich der Energieausbeute berechtigt die neue Photozelle zu der Hoffnung, daß auf diesem Wege eine nutzbare Umwandlung der ungeheuren Energiemengen, die uns die Sonne täglich zustrahlt, technisch möglich wird. Der Vergleich der neuen Photozelle mit einem Kristalldetektor ist auch insofern von Bedeutung, als die Entdeckung dieses Photoeffektes bei einem gewöhnlichen Kristalldetektor erfolgte; die neue Photozelle ist in ihrer einfachsten Form überhaupt mit einem Kristalldetektor identisch.

Mit Arbeiten über das unipolare Leitvermögen einiger Mineralien beschäftigt beobachtete Verfasser bereits 1927 bei der Bestimmung der dynamischen Charakteristik im Gebiet kleinster Wechselspannungen Störausschläge. Auf der Suche nach der Ursache dieser Störausschläge war es inzwischen Abend geworden, als der Störausschlag fast völlig beseitigt war. Beim Anzünden der Lampe trat jedoch erneut ein Störausschlag über die ganze Skala des Galvanometers auf. Die Ursache des Auftretens dieser E. M. K. ließ sich nunmehr leicht auf den Lichteinfluß zurückführen. Besonders groß wird dieser lichtelektrische Effekt bei spaltbarem französischen Bleisulfid, dem Galène. Wird die Berührungsstelle von Kristall und Detektornadel intensiv beleuchtet, so lassen sich leicht elektromotorische Kräfte bis zu 20 mV nachweisen. Da sich Bleisulfid durch besonders hohe Thermokräfte auszeichnet, bestand die Möglichkeit, daß durch die Bestrahlung eine Erwärmung der Kontaktstelle erfolgt, so daß die auftretende E. M. K. thermoelektrischer Natur ist. Wie noch

im Verlauf dieser Ausführungen gezeigt wird, läßt es sich experimentell mit aller Deutlichkeit zeigen, daß eine thermoelektrische Erklärung ausgeschlossen ist.

In Fig. 1 ist die dynamische Charakteristik eines Bleisulfiddetektors mit und ohne Einwirkung von Licht wiedergegeben. Von besonderer Bedeutung für die Erklärung des Photoeffektes ist die Richtung des Photostromes, und zwar stellte sich hierbei heraus, daß sie in der Sperrichtung des Detektors liegt, also umgekehrt zu der Richtung des gleichgerichteten Detektorstromes. Während Kurve 1 (Fig. 1) den normalen

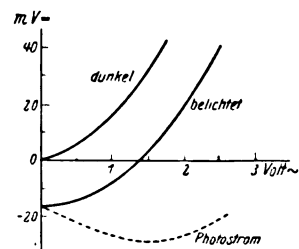


Fig. 1. Dynamische Charakteristik eines Bleisulfiddetektors mit und ohne Einwirkung von Licht.

Verlauf der dynamischen Charakteristik wiedergibt, zeigt Kurve 2, die bei belichtetem Kristall aufgenommen wurde, einen völlig verschiedenen Verlauf. Da, wie bereits erwähnt, Photostrom und gleichgerichteter Strom entgegengesetzt gerichtet sind, beobachten wir eine fallende Charakteristik. Sind Photostrom und gleichgerichteter Strom gleich und entgegengesetzt, so fließt überhaupt kein Gleichstrom. Überwiegt die gleichgerichtete Wechselstromkomponente, so haben wir eine Umkehr der Stromrichtung. Noch ein weiterer wichtiger Befund ergibt sich aus dieser Messung: bilden wir die Differenz der Gleichströme mit und ohne Belichtung, so erhalten wir den Photostrom unter der Einwirkung eines Hilfspotentials, der, wie ebenfalls aus Fig. 1 (punktierte Kurve) hervorgeht, bei 1—2 Volt sein Maximum erreicht. Bei Anwendung von Gleichstrom liegt die Verspannung selbstverständlich in der Sperrichtung der Zelle. Die im weiteren beschriebenen neuen Photozellen zeigen ein ähnliches Verhalten, so daß der nutzbare Photostrom bei mittleren Verspannungen sein Maximum erreicht. Ohne auf die hieraus möglichen theoretischen Schlüsse einzugehen, sei noch eine weitere Beobachtung hinzugefügt und hierauf die charakteristischen Eigenschaften des neuen Photoeffektes kurz zusammengefaßt.

Untersucht man mit einer Lichtsonde, einem feinen Lichtpunkt, das Auftreten des Photoeffektes in Abhängigkeit von dem Ort der Beleuchtung, so findet man, daß eine E. M. K.

¹⁾ Erste Mitteilung, Physik. Zeitschr. 31, 139, 1930.

nur beim Belichten der Grenzschicht von Kristall und Detektornadel auftritt. Beschränkt sich die Belichtung auf den Kristall oder nur auf die Detektornadel, so tritt überhaupt keine E. M. K. auf. Im Gegensatz zu anderen Erscheinungsformen des neuen Photoeffektes handelt es sich hierbei um einen Photoeffekt an der Vorderwand des Kristalles, d. h. der Grenzschicht von Kristall und Nadel.

Eingangs wurde bereits erwähnt, daß das Vorhandensein einer Grenzschicht hohen Kontaktwiderstandes und außerdem möglichst verschiedenes Elektronenaustrittspotential von Metall (Detektornadel) und Halbleiter (Kristall) für den neuen Photoeffekt erforderlich sind. Es kommt jedoch noch ein dritter wichtiger Faktor hinzu, nämlich das Vorhandensein eines starken inneren Photoeffektes mit niederem Elektronenaustrittspotential. Durch Arbeiten von Pfund (2), Geiger (3) und Coblenz (4) wissen wir, daß ein solcher innerer Photoeffekt bei Bleisulfid, Molybdänsulfid und einigen anderen Sulfiden und Oxyden in verhältnismäßig starker Form vorhanden ist und als Änderung des inneren Widerstandes mit der Beleuchtung zur Beobachtung gelangt. Nicht jeder Detektor ist demnach eine Photozelle, aber jede derartige Photozelle ist gleichzeitig ein Detektor. Die in der Sperrschicht Metall-Halbleiter ausgelösten Photoelektronen gelangen unter Einwirkung der starken molekularen Felder der Sperrschicht zur Metallelektrode, wobei das Elektronenaustrittspotential Metall-Halbleiter verglichen mit dem Austrittspotential Metall-Vakuum einer Alkalizelle auf etwa den zehnten Teil erniedrigt ist, wie auch aus der ultraroten Grenzwellenlänge hervorgeht.

Der bisher beschriebene Lichtdetektor ist wegen der Inkonstanz der Detektoren und der nur punktförmigen lichtempfindlichen Stelle kaum als Photozelle anwendbar. Außerdem ist der Widerstand der Kristallschicht, der Bahnwiderstand, neben dem Kontaktwiderstand groß und verringert hierdurch den nutzbaren äußeren Wirkungsgrad des Lichtdetektors. Es bereitet jedoch gedanklich keine Schwierigkeiten, die ganze Kristalloberfläche mit Detektornadeln büstenartig besetzt zu denken. Erfreulicherweise besitzen wir die Möglichkeit, derartige flächenhaft ausgebildete Sperrschichten in einfacher Weise durch Oxydieren einer Kupferplatte zu erzeugen. Das bei hohen Temperaturen aufgewachsene Oxydul besitzt eine Grenzschicht mit stark verschiedenen Elektronenaustrittspotential, die als Sperrschicht wirkt und als Metallplatten-gleichrichter (5) bereits vielfach angewandt wurde. Glücklicherweise besitzt das Kupferoxydul, wie wir aus Arbeiten Pfunds (2) wissen, einen starken inneren Photoeffekt. Wie Versuche ergaben, zeigt

die in Fig. 2 schematisch dargestellte Anordnung (1) einen überraschend starken Photoeffekt, der sich vorzüglich für technisch brauchbare Photozellen eignet. Eine derartige Photozelle besteht demnach aus 2 Metallelektroden mit

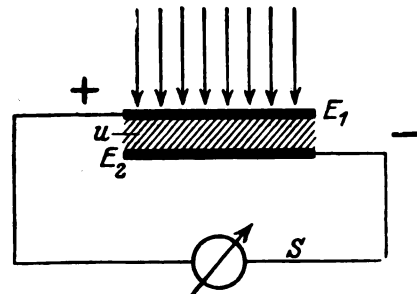


Fig. 2. Schema der Photozelle.

aufgewachsener unipolar leitender Zwischenschicht aus Cu_2O , oder genauer gesagt, aus Cu_2O mit einer Sperrschicht. Derartige Zellen sind im folgenden als Oxydulphotozellen oder Oxydulzellen bezeichnet. Liegt die Sperrschicht etwa an der Grenze der unteren Elektrode E_2 und erfolgt die Einstrahlung des Lichtes in Richtung der Pfeile, so ist diese Grenzschicht der Entstehungsort der Photoelektronen und der Photostrom fließt durch die Sperrschicht zur unteren Metallelektrode E_2 , so daß die äußere Elektrode E_1 positiv wird. Es handelt sich demnach hierbei im Gegensatz zum Lichtdetektor um einen Photoeffekt an der hinteren Grenzschicht der nach Schottky (6) als Hinterwandeffekt bezeichnet werden kann. Da das Licht die dünne lichtdurchlässige vordere Metallelektrode und die vorgelagerte Oxydulschicht die hierbei als Rotfilter wirkt, durchsetzt, ist zur Vermeidung einer zu großen Lichtabsorption die Oxydulschicht möglichst dünn ausgebildet. Hierdurch wird außerdem erreicht, daß der Bahnwiderstand in der Oxydulschicht klein wird gegenüber dem Kontaktwiderstand. Die äußere Form einer derartig aufgebauten neuen Photozelle geht aus Fig. 3 hervor. Bei einer Oberfläche von 2 cm^2 , besitzt die Zelle eine Empfindlichkeit von etwa $10^{-8} \text{ A pro Lux}$, bei einem inneren Widerstand von ca. 1000Ω . Mit dieser Zelle läßt es sich experimentell leicht nachweisen, daß die beim Belichten auftretende E. M. K. keine Thermospannung ist. Eine berußte Zelle, die sich unter dem Einfluß einer Strahlung viel stärker erwärmt, gibt überhaupt keine E. M. K. Ebenso liefert eine unmittelbare Erwärmung der Zellenoberfläche durch einen warmen Luftstrom keine E. M. K. Noch überzeugender ist jedoch die spektrale Energieverteilung der Lichtempfindlichkeit mit einem Maximum bei ca. $900 \text{ m}\mu$. Gegen blaues Licht und ebenso gegen langwelliges Ultrarot ist die

Zelle völlig unempfindlich. Diese spektrale Empfindlichkeit bezieht sich auf eine Zelle nach dem vorher erwähnten Schema mit Hinterwandeffekt. Wie wir aus den Untersuchungen Pfunds über den inneren Photoeffekt bei Cu_2O wissen, hängt

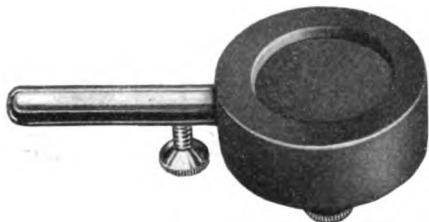


Fig. 3. Neue Photozelle von Lange (Oxydulzelle).

die spektrale Empfindlichkeit von der Dicke der bestrahlten Schicht ab, so wie aus Fig. 4 hervorgeht. Dünne Cu_2O -Schichten, Anordnungen, bei denen es sich also um den Vorderwandeffekt handelt, sind grünempfindlich (Fig. 4, Kurve 1), eine dickere Schicht wirkt als Rotfilter, so daß die Empfindlichkeit im grünen Spektralgebiet stark vermindert wird (Kurve 2). Wegen des breiteren nutzbaren Spektralgebietes der Zellen mit Vorderwandeffekt ist der Photostrom größer und beträgt etwa $5 \cdot 10^{-8}$ A pro Lux und cm^2 . Während die vom Verfasser beschriebenen Zellen die Sperrschicht eines aufgewachsenen Oxyduls ausnutzen, ist es neuerdings E. Duhme und W. Schottky gelungen, auf massiven Cu_2O -Platten mit geätzter Oberfläche durch Kathodenzerstäubung Metallschichten so aufzubringen, daß ebenfalls eine Sperrschicht vorhanden ist.

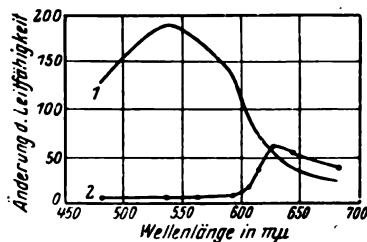


Fig. 4. Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Wellenlänge.

Wegen der Dünnheit dieser aufgestäubten, weitgehend lichtdurchlässigen Schicht, läßt sich bei diesen Zellen vorteilhaft der bereits mehrfach erwähnte Vorderwandeffekt ausnutzen.

Da es sich bei den neuen Photozellen um einen Primäreffekt handelt, also den unmittelbaren Elektronenaustritt unter Absorption eines Lichtquants, verhalten sich die Zellen weitgehend trägheitslos. Ohne auf die genaueren Angaben und die hieraus möglichen theoretischen Folgerungen, die demnächst mitgeteilt werden, näher einzugehen, läßt sich sagen, daß die Oxydulzellen

etwa dieselbe geringe Trägheit wie die üblichen Alkalizellen haben. Im Gebiet der Tonfrequenz macht sich diese Trägheit kaum störend bemerkbar, da bei einer Belichtungsfrequenz von 1000 Hertz eine Verringerung der Spannungsamplitude von 10 Proz. erfolgt. Damit wären kurz die Haupteigenschaften der neuen Photozelle erwähnt. Im weiteren folgen noch einige Anwendungsbeispiele.

Eine der technisch wichtigsten Anwendungsgebiete der Photozelle ist ihre Verwendung in der Bildtelegraphie, im Tonfilm und im Fernsehen, wobei es sich um die Umwandlung von Lichtimpulsen in entsprechende Stromschwankungen handelt. Es ist ohne weiteres klar, daß sich die neue Zelle hierfür ebenfalls eignet, besonders, da sich die Spannungsschwankungen wegen des niederen inneren Zellenwiderstandes leicht herauftransformieren lassen. Es erübrigt sich, hierauf näher einzugehen. Zu erwähnen sind lediglich einige Anwendungsgebiete, die gegenüber normalen Photozellen etwas Neues bieten oder eine besondere Vereinfachung ermöglichen. Hier ist besonders die Anwendung der neuen Zelle für photometrische Zwecke zu erwähnen. Die Oxydulzelle ist hierfür in doppelter Hinsicht besonders geeignet. Einmal wegen des geringen inneren Widerstandes der Zelle und der hohen Empfindlichkeit, so daß die Messungen galvanometrisch ausführbar sind, vielfach unter Anwendung eines gewöhnlichen Zeiger galvanometers. Weiterhin ist die strenge Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photospannung, die bei Alkalizellen nur unter Anwendung größter Vorsichtsmaßregeln zu erreichen ist, besonders wichtig. Die neue Zelle gestattet es, beispielsweise mit einer Einrichtung, die nur aus der Zelle und einem Registriervoltmeter besteht, die Helligkeitsschwankungen des Tageslichtes aufzuzeichnen. Ebenso einfach läßt sich die Farbtemperatur eines Ofens registrieren und die Zelle als Fernthermometer anwenden; ebenso einfach ist die Anwendung der Zelle als Kolorimeter oder als photographischer Belichtungsmesser. Gelegentlich wurde die Zelle auch für die Bestimmung der Öffnungszeit eines Momentverschlusses benutzt, so daß der Stoßausschlag eines ballistischen Galvanometers gemessen wurde. Ähnliche Anwendungsmöglichkeiten lassen sich auf den verschiedensten Gebieten in großer Zahl finden.

Da selbst bei Anwendung sehr enger Spalte und geringer Lichtintensitäten die Photoströme mit einem Spiegelgalvanometer meßbar werden, ließ sich die neue Photozelle zur Konstruktion eines sehr einfachen Mikrophotometers, das in Fig. 5 wiedergegeben ist, anwenden. Im Prinzip besteht ein derartiges Photometer aus einer Beleuchtungseinrichtung, welche die Lichtquelle

auf einem Spalt abbildet. Die auszumessende Platte befindet sich auf einem Plattenträger und kann mit Hilfe einer Spindel am Spalt vorübergeführt werden. Bei der Messung entsprechen die Galvanometerausschläge unmittelbar der Durchlässigkeit. Mit einer derart einfachen Anordnung wurde die Struktur einer H_2 -Bande

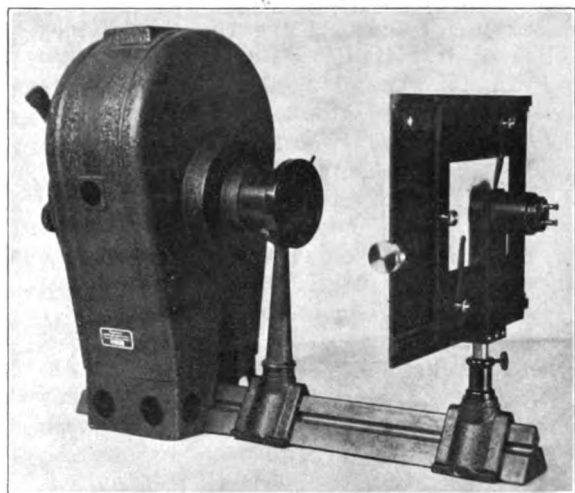


Fig. 5. Mikrophotometer mit Oxydulzellen.

ausgemessen. In Fig. 6 ist der Abstand der einzelnen Meßpunkte 0,5 mm, so daß Feinheiten im Absorptionsverlauf noch nicht erfaßt

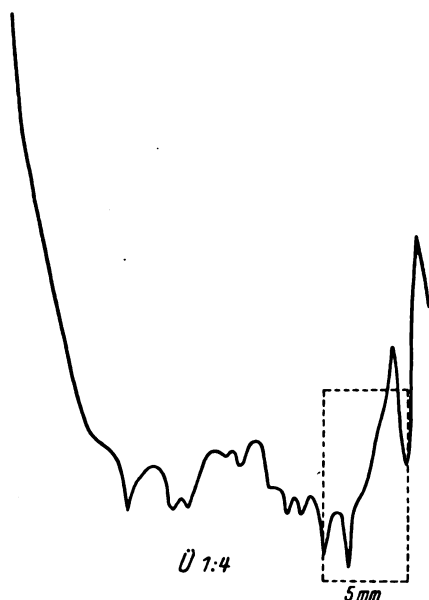


Fig. 6. Photometerkurve eines Wasserstoff-Bandenpektrums.

werden. In Fig. 7 ist der Verlauf der Absorption in dem umrandeten Teil von Fig. 6 nochmals mit stark verringertem Abstand der

Meßpunkte wiedergegeben, wobei die Feinstruktur der Hauptbandenkante sehr deutlich wiedergegeben wird. Die stark eingezeichneten

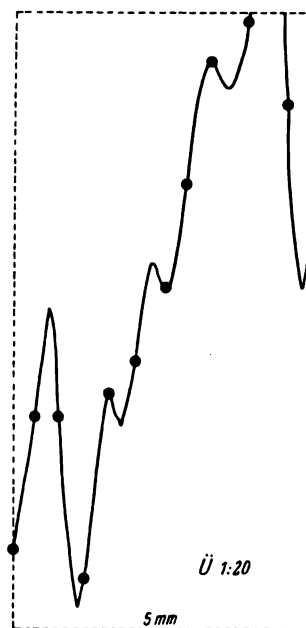


Fig. 7. Feinstruktur der Hauptbandenkante.

Meßpunkte beziehen sich hierbei auf die in Fig. 6 wiedergegebene Kurve.

Ebenfalls sehr vorteilhaft läßt sich eine besondere Bauart der neuen Photozelle (Fig. 8) für den Vergleich zweier Lichtquellen auf der Photometerbank verwenden. In Fig. 6 ist die kreisförmig, flächenartig ausgebildete metallische Mittelelektrode E_2 beiderseitig mit einer unipolarleitenden Halbleiterschicht U_1 und U_2 und den äußeren lichtdurchlässigen Metallelektroden E_1 und E_3 versehen. Eine derartige Anordnung entspricht demnach vollkommen einer Doppel-

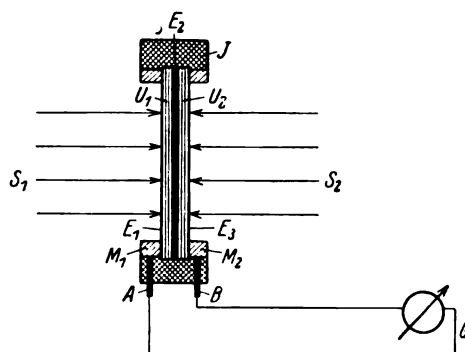


Fig. 8. Schema der Differentialphotozelle.

zelle nach Art der neuen Oxydulphotozelle mit Hinterwandeffekt. Die Stromabnahme erfolgt von den Metallelektroden E_1 und E_3 durch Me-

tallringe M_1 und M_2 und die beiden Anschlußbolzen A und B , die durch den Isolierzylinder I nach außen geführt sind. Stehen die beiden Zellenoberflächen unter dem Einfluß einer Strahlung S_1 und S_2 , so fließt in einem äußeren Stromkreis zwischen $A-B$ die Differenz der Photoströme beider Zellen. Der Ausschlag eines Galvanometers G gibt demnach unmittelbar den Intensitätsunterschied der Lichtquellen. Auf einer optischen Bank verschiebbar zwischen den zu messenden Lichtquellen angeordnet, läßt sich die Differentialphotozelle vorteilhaft als Nullinstrument anwenden, so daß sich die zu messenden Lichtintensitäten aus dem Lampenabstand ergeben. Ein besonderer Vorteil dieser Differentialphotozelle ist es weiterhin, daß beide Zellen nahezu in der gleichen Ebene liegen, da die Dicke einer Doppelzelle nur Bruchteile eines Millimeters zu betragen braucht; außerdem fällt der störende Einfluß der Glaswand üblicher Photozellen fort,

Bei intermittierender Beleuchtung läßt sich die Photometriergenauigkeit noch durch Verstärkung der Photowechselströme erhöhen. Hierzu ist es nicht einmal erforderlich, den Lichtstrahl etwa mit einem rotierenden Sektor zu unterbrechen, sondern die Helligkeitsschwankungen einer mit Wechselstrom betriebenen Lampe genügen für die Erzeugung eines verstärkbaren Wechselstromes.

Im Verlauf der Ausführungen wurde bereits erwähnt, daß die Entdeckung des hier geschilderten neuen Photoeffektes stufenweise erfolgt ist. Bereits vor mehr als 50 Jahren teilen Adams und Day 1876 mit, daß sie mit einer besonderen Art von Selenzellen das selbständige Auftreten einer elektromotorischen Kraft beobachtet haben. Unter einer Sammlung von einigen tausend Selenzellen fand Fritt in New York eine Zelle,

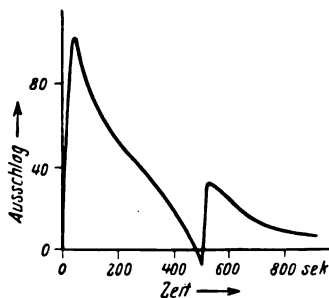


Fig. 9. Photostrom von Hg_{25} als Funktion der Zeit.

die beim Belichten eine E. M. K. gab. Werner Siemens schrieb hierzu im Sitzungsbericht der Akademie vom 12. Februar 1885, S. 147: „Wir haben es hier in der Tat mit einer ganz neuen physikalischen Erscheinung zu tun, die von größter wissenschaftlicher Tragweite ist ... schon das

Vorhandensein einer einzigen Selenzelle mit der beschriebenen Eigenschaft ist eine Tatsache von größter wissenschaftlicher Bedeutung, da uns hier zum ersten Male die direkte Umwandlung der Energie des Lichtes in elektrische Energie entgegentritt“.

Wegen der schweren Reproduzierbarkeit und wegen ihres inkonstanten Verhaltens sind diese Zellen anscheinend bald wieder in Vergessenheit

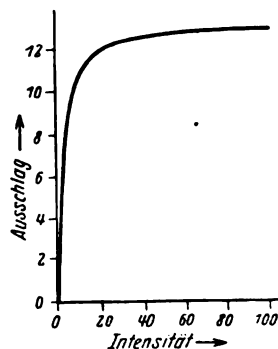


Fig. 10. Photostrom als Funktion der Intensität.

geraten. Erst sehr viel später beobachtet Coblenz (4) 1922 am Molybdänsulfid eine ähnliche Erscheinung. Unabhängig hiervon beschreibt Geiger (3) 1923 das Auftreten elektromotorischer Kräfte beim Belichten eines Silbersulfidkristalls. In beiden Fällen zeigten aber, so wie aus Fig. 9 und Fig. 10 hervorgeht, derartige Anordnungen starke Ermüdungserscheinungen. Außerdem bestand keine Proportionalität zwischen auffallender Lichtintensität und Photostrom. Dieser Effekt schien daher nicht praktisch verwertbar zu sein und wurde nicht weiter verfolgt.

Ohne von den hier mitgeteilten Beobachtungen etwas zu wissen, machte Verfasser vor 3 Jahren die eingangs geschilderte Beobachtung des lichtelektrischen Effektes bei Detektoren und kam vielleicht zufällig auf Anordnungen, die einen gleichen oder ähnlichen Effekt in günstigerer verwertbarer Form zeigen.

Nach unserer jetzigen Erkenntnis ist bei der neuen Photozelle unipolares Leitvermögen oder genauer gesagt, das Vorhandensein einer Sperrschicht erforderlich. Bei den bereits 1916 von Pfund (2) ausgeführten Untersuchungen über den inneren Photoeffekt des Kupferoxyduls konnte noch kein äußerer Photoeffekt beobachtet werden, da die Sperrschicht fehlte. In einer amerikanischen Patentschrift der Westinghouse Brake wird von P. H. Geiger ebenfalls schon das Auftreten einer E. M. K. beim Belichten einer oxydierten Kupferplatte mit spiralförmiger Drahtelektrode, die durch eine Glasplatte gedrückt wird, beschrieben, ohne daß hier die

photoelektrische Natur dieser Erscheinung klargelegt wird. Wegen des hohen Übergangswiderstandes von der Drahtelektrode zum Halbleiter ist auch der Wirkungsgrad dieser Zellen nur gering.

Unabhängig von den Arbeiten des Verfassers ist W. Schottky auf Grund rein theoretischer Überlegungen zu einer ähnlichen Anordnung gelangt, wie die vom Verfasser beschriebene Oxydulzelle. Gemeinsam mit einigen Mitarbeitern ist es ihm gelungen, Kupferoxydulphotozellen mit dem Vorderwandeffekt durch Aufstäuben dünner Metallschichten auf Kupferoxydulplatten herzustellen.

Als Geburtsjahr des Photoeffektes geben wir das Jahr 1888 an und denken hierbei an die Arbeiten von Hallwachs. Durch die Entdeckung des neuen Photoeffektes können wir jetzt einwandfrei nachweisen, daß der bereits 1839 entdeckte Becquerel-Effekt von Nebenerscheinungen abgesehen, ebenfalls photoelektrischer Natur ist. Besonders durch Arbeiten von G. C. Schmidt und von Goldmann (7), der oxydierte Kupferplatten in verschiedenen Elektrolyten untersuchte, erkennen wir, daß es sich um den gleichen Effekt wie bei der eben beschriebenen Oxydul-Photozelle handelt. Als Sperrschicht kommen hierbei die Grenzen vom Oxydul zum Elektrolyten oder vom Oxydul zum Kupfer in Betracht. Je nachdem beobachten wir den Vorderwandeffekt oder den Hinterwandeffekt, d. h. die oxydierte Kupferplatte wird positiv oder negativ. Auch beide Effekte, der Vorderwand- und der Hinterwandeffekt lassen sich gleichzeitig beobachten. Bei Beleuchtung mit kurzwelligem Licht gelangt durch die Filterwirkung der Oxydulschicht nur der Vorderwandeffekt zur Beobachtung, so daß die Platte positiv wird. Bei Beleuchtung mit rotem Licht überwiegt der Hinterwandeffekt, so daß die Platte negativ wird. Gerade dieser Wechsel der Stromrichtung und die chemischen Vorgänge im Elektrolyten verdeckten die wahre Natur dieser Vorgänge, die wir bei der neuen Photozelle mit eindringlicher Klarheit erkennen. Es scheint sich somit ein Kreis in der Entwicklung geschlossen zu haben, insofern, als die ältesten photoelektrischen Vorgänge in ihrer wahren Natur erkannt sind und mit den neusten photoelektrischen Beobachtungen wesensgleich sind.

Die technischen Fortschritte, die durch Anwendung von Photozellen erzielt wurden, sind erstaunlich, noch erstaunlicher ist es aber, daß wir das Licht, dessen elektromagnetische Natur wir kennen, und dessen Feldstärke einige Volt pro Zentimeter beträgt, nicht in nutzbare elektrische Energie umwandeln können, durch Überführung des elektrischen Verschiebungsstromes in einen Leitungsstrom. Die neue Photozelle

scheint dies, zumindest in bescheidenen Ausmaßen, zu ermöglichen. Eine kurze Überschlagsrechnung zeigt, daß bei Ausnutzung des Vorderwandeffektes mit einem Photostrom von $5 \cdot 10^{-8} A$ pro cm^2 bei voller Sonnenstrahlung die elektrische Energie für $1 m^2$ Zellenoberfläche bereits einige Watt beträgt. Einen ersten Eindruck von der Verwertung der neuen Photozelle für die Umwandlung von Licht in Elektrizität erhält man nach Arbeiten aus dem Siemens-Forschungslaboratorium. Hiernach ist es möglich, durch die Photoströme einer Kupferoxydulzelle mit $49 cm^2$ Oberfläche bei Bestrahlung mit Sonnenlicht einen kleinen Motor zu betreiben.

Literatur.

- 1) B. Lange, Physik. Zeitschr. **31**, 139, 1930.
- 2) A. H. Pfund, Phys. Rev. (2) **7**, 289, 1916.
- 3) P. H. Geiger, Phys. Rev. (2) **22**, 461, 1923.
- 4) W. W. Coblentz, Scient. Pap. Bureau of Stand. Nr. 446, 16, 1922.
- 5) Grondahl, Science **36**, 306, 1926; I. amer. Inst. El. Eng. **46**, 215, 1927.
- 6) E. Duhme, W. Schottky, Naturw. **18**, 735, 1930.
- 7) A. Goldmann u. I. Brodsky, Ann. d. Phys. (4) **44**, 849, 1914 und **44**, 901, 1914.

Diskussion.

* Herr Hanle (Jena): Wie verhalten sich diese Photozellen zu den Alkaliphotozellen in bezug auf höchste Lichtempfindlichkeit? Lohnt es sich, die neue Zelle zur Messung kleinster Lichtintensitäten zu verwenden? Im roten Spektralgebiet dürfte dies vielleicht der Fall sein.

Herr Lange: Obgleich die Stromausbeute der Oxydulzellen größer als die der Alkalizellen ist, sind im Gebiete kleinster Strahlungsintensitäten (unter $10^{-7} Lm$) Alkalizellen meßtechnisch verwertbarer, da sie die Anwendung zeitlich integrierender, elektrometrischer Meßmethoden gestatten. Im roten und ultraroten Spektralgebiet, in dem die Empfindlichkeit der Alkalizellen nur gering ist, sind die Oxydulzellen vielseitig verwendbar.

Herr Sewig (Berlin): In welcher Größenordnung liegt der innere Widerstand der gezeigten Zellen?

Herr Lange: Der innere Widerstand der Oxydulzellen beträgt in der Sperrichtung, in welcher der Photostrom fließt, etwa 500 Ohm pro cm^2 .

W. Schottky (Berlin), Über den Entstehungs-ort der Photoelektronen in Kupfer—Kupferoxydul—Photozellen.

Auszug aus der ausführlichen Mitteilung (diese Zeitschr. 31, 913, 1930).

Diskussion.

Herr Bosch (Heidelberg): Ist Sperrschicht ein Ohmscher Widerstand?

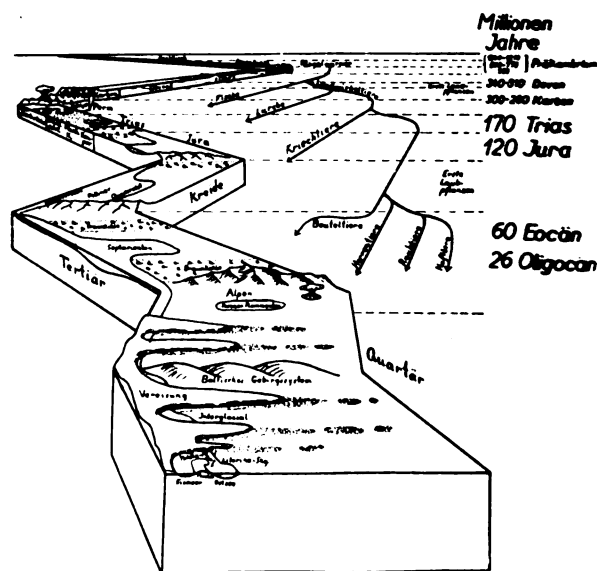
Herr Schottky: Der geschilderte Mechanismus des Sperrschicht-Photoeffektes wäre auch denkbar, wenn die Sperrschicht eine sehr dünne Schicht mit hohem rein Ohmschem Widerstand wäre. Es macht aber bekanntlich große Schwierigkeiten, zwischen zwei gut leitende Stoffe eine sehr dünne homogene Schicht hohen Widerstandes zu bringen; man wird bei anorganischen Substanzen hier schon von etwa $5\ \mu$ Dicke an mit Kurzschlüssen rechnen müssen. Deshalb ist der vorläufig wichtigste Fall einer photoelektrisch in der geschilderten Weise wirksamen Sperrschicht der, wo die Sperrschicht nicht durch ein besonderes Material hohen Ohmschen Widerstandes erzeugt wird, sondern sich an der Grenze des einen Mediums gegen das andere immer spontan ausbildet; und einen solchen Fall kennen wir bisher nur bei den Detektorsubstanzen, von denen wir wissen, daß an ihrer Grenze eine sehr dünne Schicht hohen Widerstandes liegt, der aber von der Spannung abhängig, also kein Ohmscher Widerstand ist. Auf der Spannungsabhängigkeit dieses Grenzwiderstandes beruht ja die Gleichrichterwirkung dieser Kombinationen. Ich möchte also vorläufig unter Sperrschicht-Photozellen speziell solche Photozellen verstehen, bei denen primär die Photoelektronen durch eine spannungsabhängige, gleichrichtende Sperrschicht hindurchtreten.

Herr Franke (Hamburg): Wie verhält sich die Zelle gegenüber Röntgenstrahlen?

Herr Schottky: Die Wirkung von Röntgenstrahlen ist untersucht, aber nichts Besonderes beobachtet worden. Das ist vielleicht verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Durchdringungsfähigkeit der Röntgenstrahlen und der von ihnen ausgelösten Sekundärelektronen die Sperrschicht weder auf die Absorption der Strahlung noch auf die Bahn der ausgelösten Sekundärelektronen einen merklichen Einfluß ausüben wird.

E. Gehrcke (Berlin), Die Patina auf Quarzen als Zeitmesser.

Zur Kennzeichnung des Problems, um das es sich handelt, möge die Figur dienen. Hier ist nach dem Vorgang von Solger¹⁾ eine graphisch-perspektivische Darstellung der geologischen Epochen wiedergegeben: die Zeitachse verläuft von hinten nach vorn, auf der Abszissenachse ist ein ungefährer Schnitt durch Mittel-Europa dargestellt, und zwar ist links Nordosten, rechts Südwesten. Man übersieht so mit einem Blick das geologische Geschehen dieses Teiles von Europa zu den verschiedenen Zeiten: im Vordergrund die letzte Epoche, das Quartär, weiter oben das Tertiär, die Kreideperiode, Jura usw.; ferner ist noch die zugehörige Entfaltung der Fauna und Flora angedeutet. Ich habe nun rechts daneben die aus den physikalischen Altersbestimmungen (Blei- und Heliummethode) an Mineralien (Bröggerite, Cleveit, Pechblenden usw.) gefundenen Jahreszahlen gesetzt. Diese auf rein physikalischen Grundlagen beruhenden Zahlen sind, wie man sieht, in Übereinstimmung mit der relativen



Stufenfolge der Geologen. Die zahlenmäßige Übereinstimmung geht nach oben hin, also über 1 Milliarde Jahre, auch gut mit den astrophysikalischen Angaben über das Alter der Erde zusammen, und man wird darum, so wenig genau im einzelnen die Angaben auch noch sein mögen, doch im großen und ganzen dieser Zusammenstellung Vertrauen schenken dürfen.

1) Die Fig. stützt sich auf das „Merkblatt der Arndt-Hochschule, Januar 1929, Weltgeschichte als Erlebnis der Heimat“ von Solger; für die freundliche Überlassung dieses Blattes möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Kollegen Solger vielmals danken.

Die Zahlenangaben der obigen, auf der Radioaktivität beruhenden Zeitbestimmungen reichen, wie man sieht, nur bis zum Tertiär. Für die wegen der Entwicklung des Menschen besonders interessante Epoche des Quartärs fehlen solche Angaben. Hier habe ich nun versucht, durch Benutzung einer anderen physikalischen Erscheinung eine Lücke auszufüllen, indem ich die Verwitterungsrinde oder Patina auf Quarzen, insbesondere auf Flint, zur Altersbestimmung heranziehe. Dieses Unternehmen erscheint zunächst sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, da eine große Zahl von Faktoren als wirksame Ursachen der Patinabildung angesprochen werden: so sollen Licht, Hitze, Frost, ferner die Bodensäuren und auch die im Acker enthaltenen Düngesalze eine Auflockerung der Oberfläche der Quarze und Flinte und die Patina hervorrufen. Daß die Düngemittel des modernen landwirtschaftlichen Betriebes aber praktisch keinen nennenswerten Einfluß auf die Patinabildung haben, folgt meines Erachtens schon aus der Beobachtung, daß nicht selten archäologisch datierbare, neolithische Flintwerkzeuge ohne Patina, und zwar zusammen mit stark patinierten Flintstücken, auf norddeutschen Fundplätzen gefunden werden. Diese Beobachtung war übrigens für mich der Anlaß, der vorliegenden Frage näherzutreten. Nach Smith¹⁾ hängt die Patinabildung irgendwie mit dem Wetter zusammen, doch zeigen nach Smith die Flinte der Kirchhofsmauern in Ostengland, trotz 600-jähriger Einwirkung von Wind und Wetter, keine Anzeichen einer Patinierung. Nach Deecke²⁾ ist die weiße, gelbe und braune Patina ein Produkt der Bodengewässer.

Die von mir angestellten Versuche und Beobachtungen ergaben kurz folgendes:

1. Es besteht praktisch Einflußlosigkeit von starken Temperaturwechseln, denn ich konnte feuchte Flintstücke verschiedener Sorten einer großen Anzahl von Temperaturwechseln zwischen gefrorenem und aufgetautem Zustand aussetzen, ohne dadurch die geringste Patina zu erzielen. Die Anzahl dieser Temperaturwechsel betrug 27000 ganze Perioden.

2. Es lassen sich mit verschiedenen Chemikalien verschiedene Sorten von Patina, die ein verschiedenes Aussehen haben, herstellen. In erster Linie möchte ich folgende Sorten (abgesehen von den durch Eisensalze erzeugten) unterscheiden:

1) R. A. Smith, Flints, British-Museum, London 1928, S. 19 u. 23.

2) W. Deecke, 7. intern. Geographen Congress Berlin 1899. Herausgeg. v. d. Geogr. Ges. Greifswald.

a) Die durch Lösungen von Alkali-Hydroxyden, Ammoniak, Soda willkürlich in beliebiger Stärke herstellbare, weiß gefärbte Patina, welche sich an allen Sorten Flint¹⁾, soweit ich sie untersuchte, erzeugen läßt und durch Auflösung des SiO_2 auf den Quarzoberflächen in den betreffenden Solen entsteht.

b) Die an manchen Flintsorten durch Säuren erzielbare, grau bis weiß gefärbte Patina, welche durch Reaktion mit einer alkalischen Substanz entsteht, die in geringer Konzentration dem Flint beigemengt ist; SiO_2 wird hierbei nicht in merklichen Mengen mit aufgelöst. Man kann auf diese Weise geschichtete Patina, die Ähnlichkeit mit den Bildungen der Achate hat, hervorrufen: die weiße Patina verliert nämlich bei längerem Verweilen in der Säure ihre Farbe und es bildet sich wieder die schwärzliche, ursprüngliche Flintfarbe auf der Oberfläche, während unterhalb eine Schicht von weißer Patina verbleibt.

c) Patina, erzeugt durch Meerwasser. Über diese möchte ich hier noch keine weiteren Angaben machen.

Zu jeder Art der Patinierung läßt sich nun für eine bestimmte Sorte Quarz oder Flint eine Äquivalenztabelle aufstellen, in der die verschiedenen Zeiten angegeben sind, welche bei Anwendung verschiedener Mittel gleiche Patinadicken hervorrufen. Die praktisch besonders interessante Alkalipatina (s. oben unter a) ist durch folgende Tabelle darstellbar, welche für verschiedene, graue bis schwarze Flinte gilt²⁾ und weit auseinanderliegende Werte von praktisch vorkommenden Patinadicken umfaßt:

Hieraus ergibt sich eine erste Übersicht über die Größenordnung der Zeiten, um die es sich handelt. Man kann z. B. sehen, daß die 0,3 mm dicke Patina in 45 Minuten durch Kochen, in 6 Monaten bei 20° durch 10-prozentige $NaOH$ -Lösung erzeugt wird, aber erst nach 30000 Jahren durch eine Alkalinität von 0,7 mg NH_3 pro Liter. Die hierbei angenommene Konstanz des Produkts Alkalinität mal Zeit gilt natürlich streng nur für verdünnte Lösungen.

Weiter folgt, daß zwei verschiedene Patinadicken an Flinten gleicher Sorte aus dem gleichen Boden (also aus der gleichen Sole) das Ver-

1) Auch auf gelbgefärbten Quarzen. Diese erhielten nach Deecke (l. c.) und Spring (Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. Paläont., 1, 47, 1899) ihre Färbung durch Eisenoxyde und in Verbindung mit andern Oxyden, z. B. von Erdalkalien. In der Natur haben sie im allgemeinen keine weiße Patina, vermutlich wegen Lagerns in schwach saurem Boden.

2) Die Unterschiede der verschiedenen Sorten Flint sind in dieser Mittelwertstabelle außer acht gelassen, die sich auf solche Sorten bezieht, welche mit Säuren keine Patina ergeben (s. oben b).

Tabelle.

Patina	10 Proz. NaOH -Lösung		Regenwasser bei 20° C (Alkalinität 0,7 mg NH_3 pro Liter) ¹⁾
	Kochen	bei 20° C	
sehr dünn, hauchartig	7,5 Minuten	1 Monat	5000 Jahre
bläulich-weiß, bis weiß, etwa 0,3 mm dick	45 „	6 „	30000 „
sehr dick, weiß, über 1 mm dick	4,5 Stunden	3 Jahre	200000 „

hältnis der Zeiten kennzeichnen, während welcher die Oberflächen patiniert wurden. Bei Kenntnis der Alkalinität des betreffenden Bodens kann mit einer solchen Tabelle auch die absolute Zeitspanne bestimmt werden, die während der Lagerung im feuchten Boden verflossen ist. Da hiernach für die Patinabildung lediglich bestimmte chemische Einflüsse und durchaus nicht eine sehr große Zahl von physikalischen und chemischen Einflüssen verantwortlich zu machen ist, so sind also Zeitbestimmungen möglich, wenn die Lagerungsverhältnisse der Quarze und Flinte einen Schluß auf die wirksamen chemischen Agenzien erlauben.

3. Flintoberflächen, die jünger sind als etwa 5000 Jahre, werden nach dem obigen keine Patina zeigen, falls sie nur mit Regenwasser in Berührung waren. Dementsprechend zeigen neolithische Werkzeuge aus Flint, wie sie z. B. im Berliner Staatsmuseum, im Stettiner Provinzialmuseum, oder im Swinemünder Kreismuseum zur Schau gestellt sind, im allgemeinen tatsächlich keine und nur in seltenen Fällen Patina. Doch weisen im Feuer gewesene („kraquelierte“) Flintstücke starke Patina auf; dies erklärt sich ungezwungen durch die Berührung der Stücke mit Asche, die bekanntermaßen alkalisch ist. — Geschliffene neolithische Werkzeuge, z. B. Flintäxte, Meißel u. dgl. zeigen zuweilen Patina nur auf den angeschliffenen Flächen, nicht auf den durch Abschlagen hergestellten, muscheligen Bruchflächen der dem Schleifprozeß vorhergegangenen, rohen Behauung. Hieraus wird zu folgern sein, daß dem Schleif- bzw. Poliermittel eine alkalische Substanz, vermutlich Asche, beigemischt war, welche sich in die Oberfläche eingerieben hat und die Ursache für die Patinierung abgab.

Die Beile älterer Epochen, wie die der Kjökenmøddinger und des Campignien, weisen zum

Teil Patina auf, zum Teil nicht. So zählte ich in den Schaukästen des Berliner Staatsmuseums 112 Beile, Spalter und Schaber ohne Patina und 29 mit Patina. Aus dieser, 6000 bis 7000 Jahre zurückliegenden Zeit¹⁾ sind mithin die meisten Stücke noch ohne Patina.

Anders wird das Bild, wenn wir die Zehntausende und Hunderttausende von Jahren zurückliegenden Zeiten betrachten. Hier sind verschiedene Umstände zu berücksichtigen, vor allem: a) Dauernd oder überwiegend trockene Lagerung der Stücke; in diesem Fall ist Patinabildung natürlich gar nicht oder nur schwach vorhanden. Als Beispiel hierfür seien viele paläolithische Höhlenfunde Südfrankreichs genannt, die keine oder nur schwache Patina zeigen²⁾. b) Dauernd feuchte Lagerung der Stücke. Dies ist bei Flinten aus der norddeutschen Tiefebene wohl die Regel; mögen die Stücke wirklich Artefakte sein oder nicht, sie sind meines Wissens durchweg patiniert. Soviel ich weiß, ist durchschnittlich die Patinadicke solcher oberflächlich gelagerter, alter Flintoberflächen aus südlicheren Gegenden dünner als aus nördlichen, z. B. aus dem Fläming und südlich von Berlin dünner als aus Pommern. — Von besonderem Interesse sind Untersuchungen an Artefakten, welche durch die Abrundung ihrer Kanten eine Bewegung durch die Gletscherwässer der Eiszeit kundtun, und zugleich durch ihre Patina die Lagerung in alkalischer Lösung. Stammen solche Flinte aus sandigem, nicht zu tief liegendem Boden, so ist die Alkalinität des Bodens, wie mir einige Versuche an Bodenproben zeigten³⁾, gering und nicht sehr verschieden von derjenigen des Regenwassers. Auf diese Weise lassen sich Zahlenwerte finden, die die ungefähre Größe der absoluten Zeiten kennzeichnen. Es ergaben sich so z. B. für die auf den Havelbergen bei Berlin oberflächlich im Sand liegenden, patinierten

1) Vgl. Schuchhardt, Alt Europa, 2. Aufl., S. 34.

2) Die sehr starke, zentimeterdicke Patina der La Micoque-Artefakte erklärte Dr. Hauser als durch den kalkreichen Boden hervorgerufen.

3) Bei diesen Versuchen unterstützte mich wesentlich mein Kollege Prof. v. Steinwehr, dem ich auch an dieser Stelle bestens danke.

1) Der Ammoniakgehalt des Regenwassers schwankt örtlich und zeitlich; vgl. z. B. Hann-Süring, Lehrbuch der Meteorologie, 4. Aufl., S. 323, Leipzig 1926. Der hier angesetzte Wert ist der für England und Schottland auf dem Lande gefundene, welcher als wahrscheinlicher Mittelwert erscheint.

Flinte, die abgerundete Ecken und Kanten haben, Zeitdauern von 15000 bis 20000 Jahren, bei einer mittleren Bodenalkalinität von 0,7 mg NH_3 pro Liter (Regenwasser).

Was die erreichbare Genauigkeit solcher Angaben anbelangt, so ist dazu folgendes zu bemerken: Die Abhängigkeit der Patinadicke von der Zeit als Funktion der Alkalinität und auch der Temperatur wird, da rein physikalisch, ziemlich genau bestimmbar sein; zum mindesten werden sich die Durchschnittswerte bei genügender Häufung der Beobachtungen genau angeben lassen. Auch eine die Patinierung verändernde Imprägnierung mit Eisenoxiden sowie die Verzögerung in lehmigem Boden wird meßbar sein, und so wird das Produkt Alkalinität mal Zeit sich quantitativ bestimmen lassen. Wie genau die Alkalinität selbst, welche infolge der Veränderungen des Bodens nicht konstant zu sein braucht, angebar ist, möchte ich dahingestellt sein lassen. Auch klimatologische Verhältnisse werden hier zu berücksichtigen sein, weil z. B. Trockenzeiten der Lagerungsstätten der Flinte zu den aus der Patinadicke gefundenen Zahlenwerten hinzuzufügen sind, um das richtige Alter zu ergeben. Aber in solchen Fällen, wo derartige Angaben sich machen lassen, scheint mir die Patinamethode den bisherigen Altersbestimmungen an die Seite zu treten und besonders dann von Wert zu sein, wenn sie die einzige physikalische Methode darstellt, die auf die Frage nach dem Alter eine Antwort zu geben vermag.

Zusammenfassung.

1. Die Patina auf Quarzen und Flinten ergibt sich als geeignet zur Bestimmung von Zeiten, und zwar sowohl des relativen Zeitverhältnisses der Lagerung von Flinten verschiedenen Alters in ein und demselben Boden, als auch der absoluten Zeitdauer, falls die Alkalinität des feuchten Bodens ihrer Größe nach bekannt ist.

2. Die so errechneten Zeiten liegen für verschiedene Fälle zwischen etwa 5000 Jahren und Hunderttausenden von Jahren.

3. Der Vergleich der Zeiten mit einigen archäologischen Datierungen ergibt befriedigende Übereinstimmung.

Diskussion.

Herr R. Swinne (Berlin-Siemensstadt): Ist die Patina auch bei den tertiären Eolithen untersucht worden, deren Ursprung noch unklar ist?

Herr Gehrcke: Ich habe mich auf Flintoberflächen beschränkt, deren Ursprung als quartär anzusehen ist.

E. Gehrcke und E. Lau (Berlin), Multiplex-Interferenzspektroskop. (Mit Tafel XXXII.)

Das Prinzip des Multiplex-Interferenzspektroskops ist von uns eingehend beschrieben worden; die Literatur hat E. Lau in seiner letzten Arbeit¹⁾ zitiert.

In gemeinsamer Arbeit mit der Firma Askania-Werke, Berlin, ist nunmehr ein Apparat konstruiert worden, der in Verwendung mit hervorragenden planparallelen Platten der Firma Halle Nachf., Berlin, eine Konstruktion darstellt, die auch bei der Güte der mechanischen Ausführung aller Teile ein bequem zu handhabendes Instrument ist, welches hohe Auflösungskraft mit hohem Dispersionsgebiet vereinigt. Von dem Apparat gibt Fig. 1 (Tafel XXXII) eine Gesamtansicht: Man sieht hier alle Teile auf einer optischen Bank hintereinander angeordnet: Das Licht durchsetzt zunächst eine Sammellinse S und dann die beiden planparallelen Platten P_1 und P_2 , welche im Innern eines durch zwei Deckel d_1 und d_2 (vgl. auch Fig. 2) verschließbaren Kastens angeordnet sind. Dann kommt die Irisblende B und dicht hinter dieser ein Objektiv, in dessen Brennweite die Spaltebene des Dreiprismen-Apparates P steht. Am Ende dieses gradsichtigen Prismenapparates P befindet sich die photographische Kassette ϕ , welche auch durch ein Okular ersetzt werden kann.

Die Feinjustierung der Platten P_1 und P_2 geschieht durch fünf Stellschrauben T, S_1, T_1, S_2, T_2 , welche vom Platz des Beobachters aus bequem zu handhaben sind. T besorgt die Neigung des Plattensystems als Ganzes. S_1 und T_1 drehen die Platte P_1 für sich um zwei zueinander senkrechte Achsen, S_2 und T_2 ebenso die Platte P_2 .

In Fig. 1 ist die die Platten P_1 und P_2 bedeckende Metallkappe aufgeklappt und man sieht darunter die beiden planparallelen, versilberten Glasplatten P_1 und P_2 in einer sehr extremen Lage, derart, daß das Licht nur durch die untere Seite von P_1 und die obere Seite von P_2 hindurchgeht. Die Kappe und der Kasten, in dem P_1 und P_2 sich befinden, ist mit Bleiacetatspapier an den Innenwänden behängt, um eine möglichst lange Haltbarkeit der Versilberungen der Platten zu gewährleisten; man hält gewöhnlich den ganzen Kasten verschlossen und nimmt beim Beobachten bzw. Photographieren nur die beiden Deckel d_1 und d_2 ab. Die genauere

1) E. Lau, Zeitschr. f. Phys. **63**, 313, 1930. Es sei hier noch bemerkt, daß die Arbeit von W. Houston, der ähnliche Wege wie wir beschritten hat, erst nach unserer ersten Patentanmeldung in Deutschland bekannt wurde. Houston hat übrigens nur einen Spezialfall behandelt und kein allgemeines Prinzip aufgestellt.

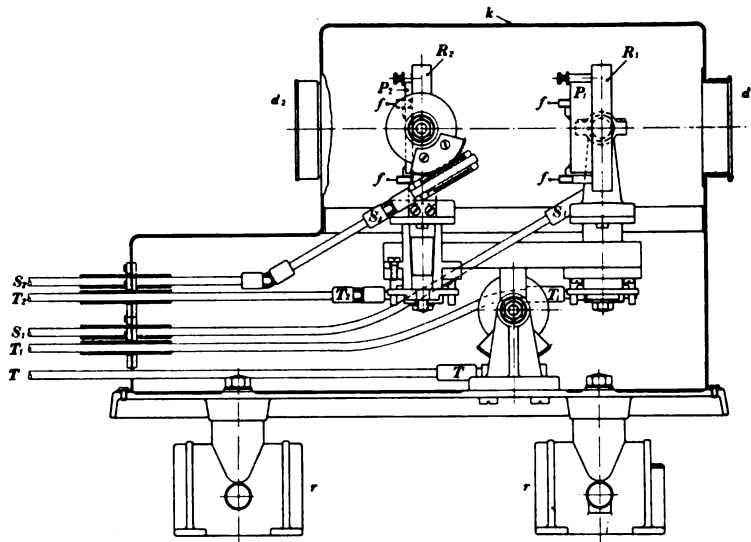


Fig. 2.

Konstruktion des Kastens zeigt die Fig. 2, doch sind hier die Durchführungen von T , S_1 , T_1 , S_2 , T_2 in einer Ebene gezeichnet, während, wie Fig. 1 zeigt, diese fünf Justier Vorrichtungen neben- und übereinander angeordnet sind. Die Füße r des Kastens k sind wie alle übrigen Teile auf der Dreieckschiene der optischen Bank verschiebbar. Die Verschiebungsmöglichkeit des Kastens k nach B hin ist, wie Fig. 1 zeigt, groß gewählt, um je nach Bedarf andere optische Hilfsapparate, z. B. Polarisierungseinrichtungen bequem in den Strahlengang einfügen zu können.

Die planparallele Platte P_1 hat eine Dicke von 9,9 mm, während P_2 3 mm dick ist. Dieses Verhältnis 1:3,30 ist besonders günstig, wie früher bereits beschrieben (vgl. die oben zitierte Arbeit von E. Lau). Beide Platten sind aus Quarz und beiderseitig durchsichtig versilbert. Bei richtiger Justierung, welche übrigens experimentell keine Schwierigkeiten bietet, da man ja nur auf größte Helligkeit der Interferenzerscheinungen einzustellen hat, erhält man Interferenzstreifen, die, kurz gesagt, den Vorteil des großen Auflösungsvermögens der dicken Platte P_1 mit dem Vorteil des großen Dispersionsgebietes der dünnen Platte P_2 miteinander vereinigen; über die Intensitätsverteilung der Interferenzstreifen vergleiche unsere erste Mitteilung¹⁾. Das experimentell verwirklichte Auflösungsvermögen zeigen am besten die Fig. 3, 4 und 5; die Zahlen sind Ångström-Einheiten. Fig. 3 zeigt die Feinstruktur der Hg -Linie 5461 ÅE, darunter die Registrierkurve der Originalaufnahme. Man

sieht, daß alle Linien reell sind; bis zur dritten Nachbarordnung der Interferenzstreifen der dünnen Platte sind nur reelle Trabanten vorhanden. Die in Fig. 3 überexponierte Hauptlinie zeigt Fig. 4: die Hauptlinie ist, wie auch die darunter stehende Registrieraufnahme zeigt, mindestens vierfach. Fig. 5 stellt die Heliumlinie 5876 ÅE dar. Man sieht hier ein Dublett von etwa 0,33 ÅE, infolge des Dopplereffektes ist jede Linie von erheblicher Breite, die Hauptlinie zeigt im Maximum Absorption.

Das experimentell erreichte Auflösungsvermögen der Anordnung ist mindestens 1 Million, nach Hansens¹⁾ Berechnung, die sich auf eine einzelne Perot-Fabry-Platte bezieht, würde sich hier ein Auflösungsvermögen von rund 2 Millionen ergeben (bei einem Reflexionsvermögen von 90 Proz.). Das Dispersionsgebiet $\Delta\lambda$ ist größer als das der dünnen Platte P_2 , $\Delta\lambda/\lambda$ beträgt etwa 1/6000.

Man kann in dem Apparat die Platten P_1 und P_2 auch durch wesentlich dickere Platten ersetzen. Diese herzustellen, ist heutzutage nur noch eine Geldfrage. Zur Illustration des heute technisch Möglichen sei bemerkt, daß z. B. zwanzigmal dickere Platten gestatten würden, Auflösungsvermögen von über 20 Millionen zu erreichen, wodurch Dopplereffekte an Spektrallinien nachweisbar wären von nur etwa 15 m/sec (Dopplereffekt eines Radfahrers). Wegen des großen Dispersionsgebietes ist es mit der oben beschriebenen Anordnung auch möglich, Dopplereffekte innerhalb sehr breiter Spektrallinien zu messen, was astrophysikalisch Interesse bietet.

1) E. Gehrcke u. E. Lau, Zeitschr. f. techn. Phys. 8, 157, 1927.

1) Die Kenntnis hiervon verdanken wir einer freundlichen Mitteilung von Herrn Hansen.

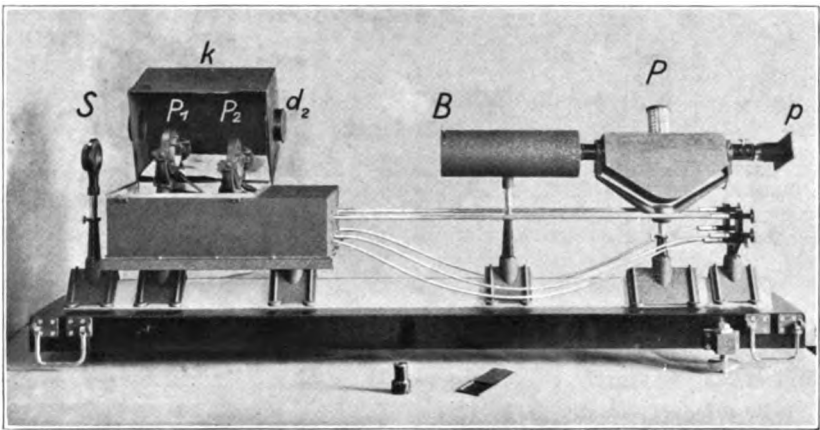


Fig. 1.

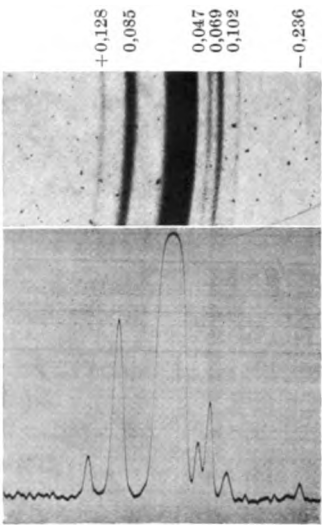


Fig. 3.

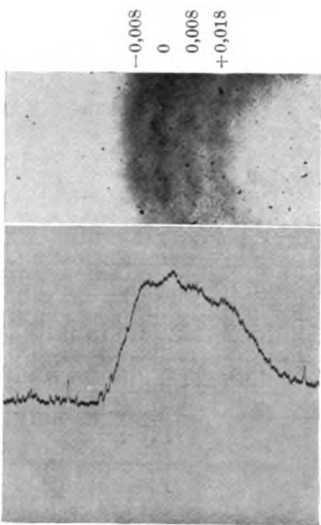


Fig. 4.

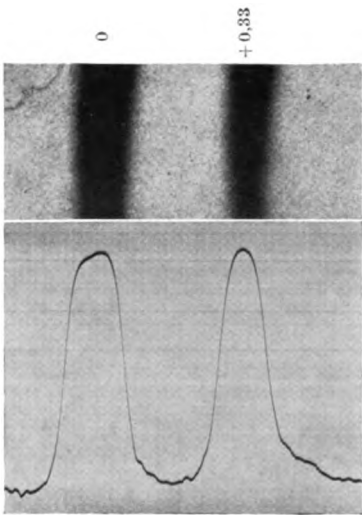


Fig. 5.

BESPRECHUNGEN.

T. Levi-Civita e U. Amaldi, Lezioni di Meccanica Razionale. Vol. I. Cinematica-Principe e Statica. Gr.-8°. XIV u. 807 S. 2. Aufl.¹⁾. Bologna 1930. N. Zanichelli. Geb. Lire 90.—.

Die 2. Auflage des vorliegenden Bandes unterscheidet sich von der 1. Auflage nicht bloß äußerlich durch den bedeutend größeren Umfang; mit der sachlichen Erweiterung geht parallel eine weitgehende Überarbeitung, so daß manchmal die Beweisführung verfeinert und strenger wurde. Da keine besonderen mathematischen Vorkenntnisse vorausgesetzt werden, so ist das Buch insbesondere für den Physiker sehr nützlich. Es beginnt mit einer sehr klaren Einführung in die Vektorrechnung, dann folgt die Kinematik des Punktes und der Punktsysteme mit Berücksichtigung der Relativbewegung. Die weiteren Kapitel sind den Grundbegriffen der Kraft, Energie und der Arbeit, die letzten der Statik von Punkten und Punktsystemen gewidmet; insbesondere wird auch die Frage des relativen Gleichgewichtes sehr eingehend behandelt. Die große Anzahl der Übungsaufgaben, die jedem Kapitel am Schluß beigefügt sind, erhöht den Wert des gut ausgestatteten Buches, das jedem, der tiefer in die rationelle Mechanik eindringen will, von Nutzen sein wird. Volk.

1) 1. Auflage besprochen, Physik. Zeitschr. 24, 427, 1923.

F. F. P. Bisacre, Praktische Infinitesimalrechnung. Berechtigte deutsche Ausgabe. Unter Mitwirkung von E. Trefftz, herausgegeben von E. König. 8°. XI u. 364 S. Mit 104 Abbildungen und 5 Bildnistafeln. Leipzig und Berlin 1929. B. G. Teubner. Geb. RM 18.—.

Ein interessantes Buch, das teilweise exakt und präzise, teilweise experimentell (statistisch) die Beweise führt; besonders wertvoll ist das riesige Aufgabematerial, das mit Lösungen geboten wird; die Übungsaufgaben sind aus der ganzen Weltliteratur geschickt zusammengetragen. In 3 Kapiteln werden die Anwendungen der Infinitesimalrechnung in der Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus, in der Chemie und Thermodynamik sehr ausführlich dargelegt, so daß es für den Experimentalphysiker, Chemiker oder Biologen zur ersten Einführung kein anregenderes Buch geben kann. Der mathematische Inhalt beschränkt sich auf die Elemente der Differential- und Integralrechnung. Dabei wird auf die geometrische und mechanische Bedeutung der infinitesimalen Operationen besonders eingegangen, ohne daß aber die Bedeutung der Grenzwerte vernachlässigt wird. Außer den Elementen bringt das Buch im wesentlichen nur noch die Bogenlänge und die Krümmung von Kurven, sowie die Lehre von den Extremwerten von Funktionen. Unendliche Reihen werden nicht benützt.

Der Wert des Buches, dessen Übersetzung von E. Trefftz angeregt ist, liegt darin, daß es aus der gleichen Einstellung heraus geschrieben ist, die der Naturwissenschaftler in bezug auf den behan-

delten Stoff mitbringt; die grundlegenden Begriffe und Sätze sind in präziser Form dargestellt, die Anwendbarkeit der mathematischen Methoden auf die Probleme des Naturwissenschaftlers wird dargelegt. Diese Forderungen, die E. Trefftz von einem solchen Buche in seinem Geleitwort verlangt, sind erfüllt und man kann daher das glänzend ausgestattete Buch zur ersten Einführung und als Übungsmaterial als sehr geeignet empfehlen. Volk.

A. Korn, Elektrisches Fernsehen. Gr.-8°. VIII u. 103 S., mit 19 Figuren. 1. Auflage. Berlin 1930 O. Salle. Math.-naturw.-techn.-Bücherei. Bd. 26. Halbl. RM 3.—.

Nach einer historischen Einleitung, die allerhand ganz interessante Einzelheiten birgt, wird das Hauptkapitel, die Fernsehapparaturen, behandelt.

Der Verfasser beschreibt in ihrer Art und Wirkung die lichtelektrischen Zellen in den Sendern, die Lichtrelais in den Empfangsapparaten, die Verteilungsanordnungen (Nipkowsche Scheibe, Jenkins Prismenring, Weillersches Spiegelrad) und die Synchronisierungsvorrichtungen.

Nach Ansicht des Verfassers scheidet die „Start-Stop“-Methode nach D'Arlincourt, die in der Bildtelegraphie wegen ihrer verblüffenden Einfachheit vielfach benutzt wurde, für das Fernsehen aus.

Tatsächlich werden bisher beim Fernsehen nur die wesentlich komplizierteren Methoden der Synchronisierung durch Frequenzübertragung und der lokalen Synchronisierung benutzt.

Ein weiterer Abschnitt befaßt sich mit den verschiedenen Schwierigkeiten, die beim Fernsehen von feststehenden Abbildungen, von Kinofilmen und von wirklichen Personen, Tieren oder Gegenständen entstehen. Auch des Fernsehens in natürlichen Farben wird in diesem Abschnitt gedacht.

Das letzte Kapitel enthält Ausblicke für die Bildtelegraphie im allgemeinen und für das elektrische Fernsehen im besonderen. Es finden sich hier Hinweise auf die praktische Verwendung für die Polizei, die illustrierte Presse; die Meteorologie und militärische Zwecke. Das Büchlein gibt einen ganz guten Überblick über die augenblicklich bestehenden Möglichkeiten des Fernsehens. Herweg.

E. C. Müller, Vereinfachte physikalische Schülerübungen im Lehrzimmer. Gr.-8°. VII u. 80 S. Mit 105 Abb. Braunschweig 1930. F. Vieweg & Sohn. Geb. RM 4.20.

Das Büchlein verdankt seine Entstehung der sehr richtigen Überlegung, daß Schülerübungen ihren wahren Nutzen erst entfalten können, wenn sie organisch in den Schauunterricht des Lehrers eingegliedert werden können. Da sich dies an den meisten Schulen mit getrenntem Lehr- und Übungszimmer nicht wird durchführen lassen, so muß man dem Verfasser sehr dankbar sein, daß er einen selbst erprobten Ausweg zeigen kann: er arbeitet nur mit kleinen und handlichen Apparaten, die unter weitgehender Heranziehung handelsüblicher Stoffe und Einzelteile zum Teil selbst hergestellt werden können, so daß man die

Übungen im etwas umgeänderten Lehrzimmer ausführen lassen kann. Außerdem wird dabei das Gerät so wohlfeil, daß man Übungen jetzt auch dort einrichten kann, wo sie bisher an der Kostenfrage scheiterten.

Der einleitende Abschnitt enthält eine Anweisung über die Umwandlung eines Lehrzimmers in ein Lehr-Übungszimmer, Aufbewahrung und zweckmäßige Austeilung des Übungsgeräts, Ablauf der Übungen. Der Hauptteil enthält Anleitungen zu etwa 80 Übungen, mit vielen wertvollen Hinweisen auf Bezugsquellen, Herstellung und Handhabung des benützten Geräts, wobei man manches Neue finden wird.

Das Buch kann allen Physiklehrern angelegentlich empfohlen werden. E. Nies.

Rudolf Meyer, Die Haloerscheinungen.

Probleme der Kosmischen Physik, XII. Band. Gr.-8°. 168 S., mit 2 Tafeln und 22 Fig. im Text. Hamburg 1929. H. Grand. RM. 11.—.

Wie die beiden vorausgegangenen Bände der Sammlung behandelt auch der vorliegende ein wichtiges Problem der meteorologischen Optik. R. Meyer, selbst ein bekannter Haloforscher, hat an Hand von 249 Originalabhandlungen, über die das Schriftenverzeichnis Auskunft gibt, eine Darstellung unseres heutigen Wissens der herrlichen Erscheinungen gegeben, die durch Brechung und Beugung des Lichtes an den Eiskristallen in der Atmosphäre entstehen können.

Die Fülle von Formen, die manchen abhalten mag, sich an ihre Beobachtung heranzuwagen, wird im Teile I systematisch beschrieben. Besonders wertvoll ist die klimatologische Verknüpfung durch Untersuchung der geographischen Verteilung der Haloerscheinungen, des täglichen und jährlichen Ganges, des Zusammenhanges mit den Sonnenflecken und der Abhängigkeit von der Wetterlage, die zur „Deutung“ der Halos notwendig sind.

Teil II befaßt sich mit der Erklärung der Haloerscheinungen, die dadurch ihre große Mannigfaltigkeit bekommen, daß zur Vielheit der brechenden und reflektierenden Winkel der Eiskristalle noch die Beweglichkeit derselben kommt. Als Richtkräfte kommen die Schwere und elektrische Kräfte in Betracht, für Pendelungen sorgt das Medium, in dem die Kristalle suspendiert sind.

Teil III enthält die Erklärungsversuche für Einzelheiten der in ihrer vollen Entwicklung so mannigfaltigen Haloerscheinungen. Dieser Teil sollte besondere Beachtung finden, weil er Formen aufzeigt, die noch nicht zur vollen Zufriedenheit erklärt werden können. Man möchte wünschen, daß die Physiker einmal mit ähnlichem Eifer an das Studium der Haloerscheinungen herangehen möchten, wie sie zur Zeit das Verhalten der Kristalle im Bereiche der Röntgenstrahlen studieren. Die Seltenheit und Vergänglichkeit der Halos erlauben dem Meteorologen nur immer Teile der Erscheinung zu erhaschen, während es doch im Zeitalter der Kältetechnik nicht allzu schwer sein sollte, die verschiedenen Kristallformen des Eises im Laboratorium herzustellen und zu untersuchen.

Teil IV bringt eine Anleitung zur Ausführung von Haloerscheinungen in der Atmosphäre, die für die meteorologischen Beobachter sicher sehr erwünscht ist. Ein zunächst experimentelles Studium im Laboratorium ließe aber wohl rascher neue Resultate

erwarten als weitere Beobachtung der oft nur in Bruchstücken in der Atmosphäre vorhandenen Halos, die außerdem noch der Projektion auf das Himmelsgewölbe unterliegen.

Das Buch erfüllt ganz besonders die Aufgabe, die sich die Herausgeber der Sammlung gestellt haben: Ein Problem der kosmischen Physik aufzuzeigen und zu ihm die Wege zu weisen, damit solche, die sich dafür interessieren, sich rasch einarbeiten können. A. Schmauß.

R. Winzheimer, Übertragungstechnik.

Gr.-8°. 235 S. mit 207 Fig. München und Berlin 1929. R. Oldenbourg. Geb. RM 12.—.

Der Verfasser stellt in diesem Buche, angeregt durch das Bedürfnis, für den Unterricht an Höheren Technischen Lehranstalten schriftliche Unterlagen zu schaffen, die der drahtlosen sowie der elektrischen Übertragungstechnik auf Leitungen gemeinsamen Grundlagen und Vorgänge zusammen. In einem ersten Kapitel, betitelt: „Die allgemeinen akustischen und elektrischen Beziehungen bei Übertragungsschaltungen“ führt er in einer kurzen Entwicklung akustischer und insbesondere musikalischer Grundbegriffe an die Forderungen und Schwierigkeiten heran, denen jede Übertragungseinrichtung gerecht werden muß. Nachdem so die von der Übertragungstechnik zu lösende allgemeine Aufgabe vorangestellt ist, wird an einigen fundamentalen Beispielen wie „Dimensionierung eines Übertragers“ oder „Lautstärkenregulierung mit Hilfe eines Spannungsteilers“ das Problem der linearen Verzerrung behandelt; das Wesen der nichtlinearen Verzerrung wird kurz erklärt. Das zweite Kapitel bringt nach einer knappen Einführung in die komplexe Behandlungsweise von Wechselstromaufgaben die Ableitung, Integration und Diskussion der Telegraphengleichung, aufbauend auf der Theorie der Fernmeldeleitungen nach F. Breisig in einer Zusammenstellung von G. Baumgartner. Nach einer daran anschließenden Behandlung der wenigstens theoretisch möglichen, verzerrungsfreien Abgleichung einer Leitung durch kontinuierliche Erhöhung ihrer Ableitung geht der Verfasser über zur Besprechung der Verfahren zur Dämpfungserniedrigung durch Erhöhung der Induktivität der Leitung bzw. mit Hilfe von Verstärkereinrichtungen, welche letztere den Gegenstand des dritten Kapitels bilden. Hier werden im Anschluß an einige einleitende Bemerkungen über die Wirkung des Röhrenverstärkers die verschiedenen Schaltungsmöglichkeiten zur Erzielung einer doppelseitig wirkenden Verstärkung sowie die damit zusammenhängenden Fragen der Leitungsnachbildung, Entzerrung und Frequenzbegrenzung erörtert. Endlich wird auseinandergesetzt, inwiefern Pupinisierung und Verstärkung in ihrer Kombination sich gegenseitig in ihrer Ausgestaltung hemmen, und die Ausbaufähigkeit und Wirtschaftlichkeit unpupinierter Leitungen untersucht. Die Kapitel vier und fünf behandeln dann die Einordnung der Verstärker in das Leitungsnetz, den Aufbau der Verstärkerämter sowie deren Meßeinrichtungen zur Prüfung der Apparate und Leitungen. Die Rundfunkübertragungsleitungen, die hinsichtlich der Energiebeschickung sowie der Verteilungsschaltungen eine technische Besonderheit darstellen, werden in einem eigenen Kapitel ausführlich besprochen. Es folgt ein Kapitel über Fernmeldekabelanlagen, welches nach einer Übersicht über die verschiedenen Verleierungsarten und Spulenmaterialien

auf die Ursachen des Nebensprechens und die Mittel zu seiner Bekämpfung eingeht und die neusten Vorschläge wirtschaftlich-technisch vorteilhafter Kabeldimensionierung nach Lüschen-Küpfmüller, sowie die Doppelsternverseilung der T. K. D. berücksichtigt. Diejenigen Vorgänge und Apparate, die der drahtlosen Übertragungstechnik spezifisch eigentümlich sind, und die sich deshalb in dem allgemeinen Rahmen nicht unterbringen ließen, werden in knapper übersichtlicher Form zusammen mit den Vereinigungen hochfrequenter und niederfrequenter Übertragungsart in einem Schlußkapitel gebracht.

Wenn das vorliegende Buch sich auch in erster Linie an den Techniker wendet und infolgedessen bei der Behandlung des Stoffes auf den starkstromtechnischen Grundlagen aufzubauen sucht, so verdienen doch die zahlreichen physikalischen Fragestellungen und Überlegungen auch das Interesse insbesondere des technischen Physikers. Im Hinblick darauf wäre zu wünschen, daß durch etwas ausführlichere Behandlung der Kapitel IV, V und VI die allgemeinen physikalischen Gesichtspunkte noch mehr in den Vordergrund gestellt werden in künftigen Auflagen. Als besonderer Vorzug muß einerseits die Einstreuung von Beispielen in zahlenmäßiger Durchrechnung, andererseits der Hinweis auf neue Fragestellungen und künftige Entwicklungsmöglichkeiten hervorgehoben werden.

Druck und Ausstattung des Buches ist vorzüglich. O. Pfetscher.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1930/31.

Technische Hochschule Aachen. **Starke:** Experimentalphysik I, 4; Übungen im physikalischen Laboratorium, 4 und 2; Praktikum für Vorgeschr. 4; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Seitz:** Theoretische Physik, 4, Übungen, 1; Experimentalphysik, enzyklopädischer Kurs, 2; Übungen im physikalischen Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Kirschbaum:** Ausgewählte Kapitel der Physik: Didaktisch-seminaristische Übungen, 2; Photographie, 1, Übungen, 4.

Universität Basel. **Hagenbach:** Experimentalphysik II, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerücktere, tägl., für Anfänger (mit Veillon), 8; Physikalisches Kolloquium, 14 t.ägig, 2 g. — **Matthies:** Thermodynamik, 5, Übungen, 1; Kinetische Gastheorie, 2, Übungen, 1; Mathematisch-physikalisches Proseminar, 1. — **Veillon:** Repetitorium der Experimentalphysik, 1 g. — **Zickendraht:** Radiotelegraphie und -telephonie I, mit Exkursionen, 2; Radiotelegraphisches Praktikum, 3. — **Zehnder:** Maschinenkunde für Chemiker I, 1; Physik des täglichen Lebens, 1. — **Wehrli:** Hochvakuumtechnik, mit Praktikum, 2.

Universität Berlin. **Nernst:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Kolloquium, 2 g; Physikalische Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Hettner, Czerny, Skaupy und Sommer), tägl. — **Planck:** Allgemeine Mechanik, 4. — **Schrödinger:** Einführung in die Quantentheorie, 4, Theoretisch-physikalische Übungen, 1 g; Physikalisches Proseminar (mit Pringsheim), 1½; Besprechung neuerer Arbeiten der theoretischen Physik (mit Kallmann, Lon-

don, Möglich, Neumann v. Margitta und Szilard), 1½ g. — **Hettner:** Theoretische Optik, 4; Theoretisch-physikalische Übungen, 1. — **Gehrcke:** Ausgewählte Kapitel aus der Optik, 1. — **Pringsheim:** Einführung in die Experimentalphysik, 4; Kolloquium im Anschluß an die physikalischen Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Hettner, Sommer, Czerny, Schumann und Skaupy), 1 g; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **Henning:** Einführung in die Thermodynamik, 2. — **Byk:** Kinetische Theorie der Gase und Flüssigkeiten, 2. — **Reichenbach:** Logik der exakten Wissenschaften, 2; Naturphilosophisches Seminar, 2. — **Czerny:** Molekularstrahlenmethode und Hochvakuumtechnik, 1. — **Reichenheim:** Positive Strahlen der Gasentladung, 1. — **Skaupy:** Die technischen Anwendungen der elektrischen Entladungen, 1. — **Paschen:** Das Licht als Wellenbewegung, 2. — **Sommer:** Theorie und Praxis optischer Instrumente, 1. — **Bothe:** Röntgenphysik, 1. — **Weissenberg:** Struktur der Festkörper, 1. — **Möglich:** Einführung in die mathematische Behandlung der Quantentheorie, 2, Übungen, 1. — **London:** Theorie der Molekularkräfte und der Metalle, 2; Mathematisch-physikalische Übungen, 1 g; Fragen der Atomphysik und Atomchemie (mit Kallmann, Frl. Lise Meitner und Szilard), 2 g. — **Ladenburg:** Magneto-Elektrooptik, 1; Wissenschaftliche Arbeiten für physikalische Chemie und Elektrochemie, tägl. — **Kiebitz:** Physikalische Grundlagen der drahtlosen Telegraphie, 1. — **Trendelenburg:** Einführung in die Schwingungslehre, 1. — **Becker:** Seminar über spezielle Fragen der neueren Physik, 2. — **Wehnelt:** Praktikum zur Erlangung von Handfertigkeit für das naturwissenschaftliche Arbeiten, 3; Physikalisches Anfängerpraktikum, 7, Ergänzungen, nach Vereinbarung g; Physikalisches Praktikum für Pharmazeuten, 3; Experimentell-physikalische Arbeiten (mit Schumann), tägl. — **Blasius:** Praktische Übungen für Fortgeschrittene, 7. — **Grottrian:** Spektroskopisches Praktikum (mit Schüler), 4; Spektroskopische Forschungsarbeiten (mit Schüler), tägl. — **Haber:** Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie und Physik (mit Kallmann und Zocher), tägl. — **Frl. Lise Meitner:** Physikalisch-radioaktive Arbeiten, tägl. — **Eggert:** Grundlagen und Anwendungen der Photographie: Wissenschaftliche Farben- und Röntgenphotographie, Kinematographie, einschließlich Tonfilm, Reproduktionstechnik, 14 t.ägig, 1½. — **Scheffer:** Mikroskopie und Mikrophotographie, nach Vereinbarung, g; Angewandte wissenschaftliche Photographie, nach Vereinbarung g. — **Beck:** Photographisches Praktikum für Anfänger und Fortgeschrittene, 2. — **v. Ficker:** Grundlagen der Wettervorhersage, 1 g; Meteorologisches Kolloquium, 2; Praktische Übungen in der Wetterprognose, für Fortgeschrittene, 1; Anleitung zu meteorologisch-klimatologischen Arbeiten (mit Knoch), 12 g. — **Kähler:** Luftelektrizität, 1; Übungen aus dem Gebiete der atmosphärischen Elektrizität und Strahlung, 2. — **Leß:** Praktische Witterungskunde, 1. — **Knoch:** Allgemeine Klimatologie, 2; Quellenwerke der Meteorologie und Klimatologie, 1. — **Bartels:** Physik der höchsten Atmosphärenschichten, 1. — **Kolhörster:** Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre II, 1; Radioaktivität der Gesteine, Gewässer und irdischen Luftschichten, 1. — **Hergesell:** Meteorologisches und aërologisches Kolloquium, 1 g. — **Robitzsch:** Einführung in die aërologischen Arbeitsmethoden, 1.

Technische Hochschule Berlin. Hertz: Experimentalphysik, 4; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene, nach Vereinbarung; Kolloquium über neuere Probleme der Physik und Chemie (mit Volmer und Becker), 2 g; Kolloquium über Probleme der technischen Physik (mit Cranz, Becker, Engl, Gehlhoff, Kock, Korn, Leithäuser, Pirani, Seegert, Schachenmeier, Schulz, Volmer, Weidert), für Fortgeschrittene, 1½ g. — **Becker:** Theorie der Wärme, 3, Übungen, 2; Seminar über ausgewählte Kapitel der theoretischen Physik, 2 g. — **Westphal:** Physikalische Übungen für Anfänger, 20. — **Schachenmeier:** Ausgewählte Probleme der theoretischen Physik, 1. — **Cranz:** Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1½; Übungen zur technischen Physik, 4. — **Schmid:** Physikalische Grundlagen der Plastizität, 1. — **Wigner:** Atombau und Quantentheorie I und II, 2, Übungen, 1. — **Kabner:** Verdunstung und Niederschläge als Grundlage von Wasserwirtschaft und Wasserbau, 1; Das Wetter in der Technik, 1. — **Korn:** Bildtelegraphie, 1; Potentialtheorie, 4. — **Wallot:** Moderne technisch-physikalische Meßmethoden, 1. — **Hergesell:** Meteorologisches Kolloquium, 1. — **Luyken:** Erdmagnetismus, 1. — **Jung:** Einführung in die Geophysik: Magnetisches und elektrisches Feld der Erde unter Berücksichtigung der Anwendungen; Physik der Atmosphäre, 2; Geophysikalisches Seminar, 14 tágig, 2; Geophysikalisches Praktikum, nach Vereinbarung. — **Reich:** Angewandte Geophysik, 1; Geophysikalisches Kolloquium (mit Jung), 14 tágig, 2. — **Engl:** Physikalische Grundlagen des Tonfilms, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Pirani:** Einführung in die theoretische Behandlung chemischer und physikalischer Probleme mit besonderer Berücksichtigung graphischer Methoden II, 1. — **Gehlhoff:** Physikalische Grundlagen der Lichttechnik, 2. — **Weidert:** Geometrische Optik, 2, Übungen, nach Vereinbarung g; Seminar für Optisches Rechnen, 2; Optische Instrumentenkunde, 2; Übungen im Gebrauch optischer Instrumente, 4. — **Schulz:** Einführung in die physiologische Optik, 1. — **Seegert:** Handfernrohre und bildaufrichtende Prismensysteme, 1; Entwicklung, Methoden und Ergebnisse der modernen Spektroskopie, 1.

Universität Bern. Greinacher: Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, Magnetismus, 5, Ergänzungen, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Gruner), nach Vereinbarung g; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Physikalisches Vollpraktikum, tágig. — **Gruner:** Einleitung in die theoretische Physik, 1; Optik, 4; Molekulare Wärmetheorie, 3; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Köstler:** Einführung in die allgemeine Mechanik, 1; Elektrische Schwingungen in analytischer und graphischer Darstellung, 1; Anwendung der Mathematik auf Biologie: Korrelation, Erblichkeit, 2; Höhere Mathematik für Naturwissenschaftler, 2.

Universität Bonn. Konen: Experimentelle Mechanik, 3; Experimentelle Wärmelehre, 2; Physikalische Übungen für Anfänger, halbtágig, für Fortgeschrittene, ganztágig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztágig; Physikalisches Proseminar (mit Pflüger, Grebe, Szivessy, Mecke), 2 g; Physikalisches Kolloquium (mit Pflüger, Grebe, Szivessy und Mecke), 2 g. — **Pflüger:** Theorie der Elektrizität, 5. — **Grebe:** Ein-

führung in die theoretische Physik: Mechanik, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der Physik der Röntgenstrahlen, tágig. g. — **Szivessy:** Technische Physik: Mechanik, 3, Übungen, 1 g. — **Mecke:** Einführung in das Physikalische Praktikum für Anfänger, 1; Kinetische Gastheorie, 2. — **Wever:** Einführung in die Physik der Metalle und ihrer Legierungen, 2. — **Dannemann:** Abschnitte aus der Wissenschaftsgeschichte: Physik, Chemie und ihre Beziehungen zur Philosophie und Technik, 1, Übungen, nach Vereinbarung g.

Technische Hochschule Braunschweig. Diesselhorst: Experimentalphysik I: Elektrizität und Magnetismus, 4; Vektorrechnung, mit Anwendungen, insbesondere aus der Mechanik, 1; Ausgewählte Abschnitte aus der theoretischen Physik, 2; Physikalisches Praktikum I und II (mit Rusch); Physikalisches Kolloquium (mit Rusch), 14 tágig, 2 g. — **Bergwitz:** Elektrische Leitung in Gasen, 2; Elektronisch-radiologisches Praktikum, 1 Nachmittag. — **Lübcke:** Schallstrahlung und Raumakustik, 1; Akustische Meßmethoden, mit Übungen, für Fortgeschrittene, 1 g; Technisch-physikalische Arbeiten, nach Vereinbarung g. — **Rotzoll:** Flugmeteorologie, 2. — **Rusch:** Ausgewählte Kapitel aus der Atomphysik I: Experimentelle Tagesfragen, 1; Physikalische Meßmethodik und Experimentiertechnik, mit Übungen, 1.

Universität Breslau. Schaefer: Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, Atomphysik, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Senftleben, Bergmann und Kohn), 3 oder 6, für Mediziner, Pharmazeuten und Landwirte (mit Senftleben, Bergmann und Kohn), 3, für Fortgeschrittene (mit Steubing, Senftleben, Bergmann und Kohn), tágig; Physikalisches Kolloquium (mit Reiche, Steubing, Waetzmann), 2 g. — **Steubing:** Allgemeine Meteorologie, 1; Physikalische Meßmethoden und Meßtechnik für Fortgeschrittene, 2; Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Reiche:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 5, Übungen, 1 g; Seminar über Quantenmechanik, nach Vereinbarung g. — **Jüttner:** Einführung in die theoretische Physik II, 2. — **Senftleben:** Allgemeine Mechanik, 4; Seminar über Atomphysik (mit Kohn), 2 g. — **Bergmann:** Einführung in die Technik der drahtlosen Telegraphie und Telephonie, mit Demonstrationen, 2. — **Groß:** Schulphysik II: Ausgewählte Kapitel aus Magnetismus, Elektrizität, Optik, 1; Übungen in der Ausführung physikalischer Experimente im Schulunterricht, 2. — **Kohn:** Grundlagen und Methoden der Temperaturmessung, 2. —

Technische Hochschule Breslau. Waetzmann: Experimentalphysik I, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3; Physikalisches Zwischenpraktikum, 6; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, tágig; Physikalisches Kolloquium (mit Schaefer), 2; Physikalisches Seminar, nach Vereinbarung. —

Technische Hochschule Brünn. Lohr: Allgemeine und technische Physik: Elektromagnetische Erscheinungen und Optik, 3½; Technische Physik, II: Elektromagnetische Erscheinungen, 3; Physikalisches Praktikum, 4 und 3. — **Schoklitsch:** Meteorologie und Klimatologie, 3.

Bergakademie Clausthal. Valentiner: Experimentalphysik I: Mechanik starrer, flüssiger,

gasförmiger Körper, Wellenlehre, Elektrizität und Magnetismus, 4; Physikalisches Praktikum, 3; Praktikum im Röntgen-Laboratorium für Metallforschung (mit Becker), 2; Physikalische Grundlagen der Wärmetechnik: Technische Wärmelehre, 2; Physikalisches Kolloquium (mit König), 2 g; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten (mit Rössiger und Becker), ganztägig. — **Rössiger**: Meßmethoden der angewandten Geophysik, 1; Geophysikalisches Praktikum, 2.

Technische Hochschule Danzig. Bartels:

Theoretische Mechanik, 4, Übungen, 2 g. — **Buchwald**: Experimentalphysik I, 5; Kleines physikalisches Praktikum (mit Wolf), 3 $\frac{1}{2}$; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene I (mit Bartels), tägl., II, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Bartels), 1 g. — **Kalähne**: Einführung in die Radio- und Elektrophysik, 1; Photographie und Reproduktionsverfahren, 1, Übungen, für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, tägl.; Allgemeine Schwingungstheorie, mit Demonstrationen, 2; Großes radio- und photophysikalisches Praktikum, tägl.; Radio-Praktikum I und II, 4. — **Koschmieder**: Wetterkunde, 2, Übungen, 2; Meteorologisches Kolloquium, 2 g. — **Wolf**: Demonstrationspraktikum für künftige Studienräte, 8; Einführung in das kleine physikalische Praktikum, 1; Handfertigkeitsspraktikum, 4.

Technische Hochschule Darmstadt. Rau:

Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Mechanik der festen, flüssigen und gasförmigen Körper, Wärme, Schwingungslehre, einschließlich Akustik, Geometrische Optik, Farbenlehre, Wellenlehre des Lichtes, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachmittage, für Fortgeschrittene, 4 halbe Tage; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium, 1 g; Werkstattkurs, 3. — **Zeißig**: Experimentalphysik: Magnetismus, Elektrostatik, Elektrische Ströme, Optik, 3; Physikalische Meßkunde und Apparatebau, 2; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1—2; Kolloquium in technischer Physik (mit Reutlinger), 1; Arbeiten aus der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Baerwald**: Theorie der Wärme, Thermodynamik und kinetische Theorie der Materie, 4, Seminar, 2; Quantentheorie der Materie und der Strahlung, 2, Seminar, 2. — **Knipping**: Einführung in das Gebiet der Röntgenstrahlen, 2, Übungen, 1; Röntgenseminar für Fortgeschrittene, 1 g; Röntgenpraktikum, für Anfänger, 3; Selbständige Arbeiten auf dem Röntgengebiet, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Seminar für Fortgeschrittene, 2 g. — **Reutlinger**: Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik IV: Magnetismus und Elektrizität, 2; Einführung in das technisch-physikalische Beobachten und Verarbeiten der Beobachtungen, 1; Neuere Instrumente der Meteorologie und Aerologie, 1. — **Herzberg**: Einführung in die moderne Spektroskopie und ihre Bedeutung für die Chemie, 2. — **Georgii**: Spezielle Flugmeteorologie, 2; Spezielle Klimatologie, 2; Theoretische Meteorologie, 1; Flugmeteorologisches Kolloquium, 2; Flugmeteorologisches Praktikum, Meßflüge, Wetterkundliche Übungen, 2. — **Limmer**: Photographische Übungen A, für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 6, B, für Anfänger und Fortgeschrittene, 3; Photographisches Kolloquium, 1 g; Grundlagen der Photographie, 2; Photographische Optik und Pro-

jektionskunde, 1; Theorie und Praxis der technischen Kopiervverfahren, mit Übungen, 1.

Technische Hochschule Dresden. Dember:

Experimentalphysik I, 5; Physik für Bauingenieure, 4; Physikalisches Praktikum I, 3 und 6, II, einschließlich Laboratoriumstechnik, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, ganztägig; Physikalisches Kolloquium (mit Toepler und Wiarda), 1 g. — **Toepler**: Theoretische Physik: Optik, 3, Übungen, 1; Elektrizitätsdurchgang durch Gase, 2; Größere physikalische Arbeiten, ganztägig; Hochspannungspraktikum, ausgewählte Aufgaben für Fortgeschrittene, 6; Kolloquium über Strahlenforschung (mit Wiedmann und Saupe), 1 g. — **Wiarda**: Einführung in die Zahlentheorie, 3; Moderne Quantentheorie, 2. — **Wiedmann**: Röntgenstrahlen und ihre technische Verwendung, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3 und 6; Selbständige Arbeiten, ganztägig. — **Alt**: Spezielle Klimatographie von Mittel- und Südeuropa, 1; Allgemeine Meteorologie, 2. — **Goldberg**: Ausgewählte Kapitel der Kinematographie, insbesondere Tonfilm, Fernkinematographie, Rapidkinematographie, 1 g. — **Klughardt**: Berechnung optischer Systeme II: Trigonometrische Durchrechnung und Fehlerkorrektur, 2; Die Photometer, 1. — **Kneschke**: Randwertprobleme der mathematischen Physik, 2; Das Keplerproblem, 1. — **Luther**: Photographie, 2; Photographisches Praktikum für Anfänger, 4 und 8, für Fortgeschrittene, 4; Selbständige Arbeiten, 2, 4, 8, 12, ganz- und halbtägig; Physikalisches und anorganisch-chemisches Kolloquium (mit E. Müller), 1 g.

Universität Erlangen. Gudden:

Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, Atomphysik, 5; Besprechung physikalischer Tagesfragen (mit Reiger, Rump und Kohl), 1 g; Übungen im Beobachten und Messen für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, 20; Übungen in physikalischen Vorführungen, 5 g; Übungen in schriftlicher und mündlicher Darlegung (Seminar), für Fortgeschrittene (mit Kohl), 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Reiger**: Theoretische Physik: Mechanik, 4, Übungen, 1; Übungen zur theoretischen Physik, 1; Wissenschaftliche Arbeiten, 40. — **Rump**: Physik der Röntgenstrahlen, 1 g; Übungen im Messen der Röntgenstrahlen, 2 g; Einführung in die Tiefenbehandlung mit Röntgenstrahlen (mit Wintz), 1 g. — **Kohl**: Ausgewählte Abschnitte der Physik III: Elektrizität, 2; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig.

Haus der Technik Essen. Gabor:

Die ultravioletten Strahlen, ihre biologischen Wirkungen und Anwendungen. — **zur Nedden**: Ergebnisse und Ziele der Weltkraftkonferenz. — **Borchardt**: Technik und Wirtschaftlichkeit der Gasverflüssigung. — **Rogowski**: Kathodenoszillograph, Wanderwellen und Überspannungen. — **Wever**: Anwendung der Röntgenstrahlen im Betriebe und in der Forschung. — **Schenck**: Physikalisch-chemische Fragen der Stahlherstellung. — **Gerdien**: Forschung und ihre Auswirkung in der Elektrotechnik. — **Banneitz**: Über den gegenwärtigen Stand des Fernsehens.

Universität Frankfurt a. M. Wachsmuth:

Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Ionisation der Gase, 1; Repetitorium der Experimentalphysik I, 1; Physikalisches Kolloquium

(mit Madelung und Meißner), 14 tägig, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl.; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit Meißner), tägl. — **Madelung**: Allgemeine Mechanik, 4; Besprechung spez. Probleme der theoretischen Physik, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Meißner**: Astrophysik II, 2; Astrophysikalisches Praktikum, 3; Optische Instrumentenkunde, 1; Höhere Experimentalphysik IV: Atomphysik, 3, Ergänzungen, 1. — **Lanczos**: Theoretische Akustik, 2. — **Mauz**: Elektrische Meßgeräte und Meßverfahren, 2. — **Rajewsky**: Einführung in die Physik der Röntgenstrahlen, 1½; Seminar über biophysikalische Strahlenforschung, 1. — **Seddig**: Die Photographie und ihre Anwendung II, 14 tägig, 2; Optische Meß- und Prüfverfahren, 1; Photographisches Praktikum, 4 oder 8; Leitung selbständiger Arbeiten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie, tägl.; Photographisches Kolloquium, 14 tägig, 1; Photographisches Praktikum, 2; Projektions-Übungen und Übungen im Anstellen von Vorlesungsversuchen, 14 tägig, 2. — **Déguisne**: Der elektrische Gleichstrom, 3, Ergänzung, 2; Die elektrische Gleichstrom-Maschine, 1; Kolloquium über angewandte Physik, 14 tägig, 2; Kleines elektrotechnisches Praktikum, 3 oder 6; Großes elektrotechnisches Praktikum, 6 halbe Tage; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Dessauer**: Einführung in die medizinische Physik I: Grundlagen, Mechanik, Wärmelehre, 1½; Kolloquium für medizinische Physik: Lektüre und Besprechung neuerer Arbeiten und Probleme des Gebietes (mit Rajewsky), 2; Wissenschaftliche Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl. — **Gramberg**: Technische Thermodynamik und Technische Meßmethoden, 1½. — **Linke**: Allgemeine Klimatologie, 2; Meteorologische Optik, 1; Meteorologisch-geophysikalisches Kolloquium (mit Stüve und Mügge), 2; Selbständige Arbeiten Fortgeschrittener, halbtägig; Meteorologisch-geophysikalische Übungen für Fortgeschrittene (mit Mügge), 2. — **Mügge**: Geophysikalische Aufschlußmethoden, 1; Schwere, 1; Seminar über synoptische Meteorologie (mit Stüve), 2. — **Baur**: Theorie und Beobachtungstatsachen der allgemeinen atmosphärischen Zirkulation, 1.

Bergakademie Freiberg. Aeckerlein: Experimentalphysik, 4; Physikalische Übungen, 2. — **Brion**: Elektrotechnik, 3; Elektrotechnische Übungen, 2; Elektrotechnisches Kolloquium, 2. — **Papperitz**: Aktuelle Probleme der mathematischen Physik, 1.

Universität Freiburg i. Br. Mie: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5, Mathematische Ergänzungen, 2; Physikalische Übungen für Naturwissenschaftler, 6; Praktikum für Fortgeschrittene I (mit Kast), 6, II: Technische Physik, 6; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig; Physikalisches und physikalisch-chemisches Kolloquium (mit v. Hevesy), 2 g. — **Bühl**: Experimentalphysik III b: Atomphysik, 3; Photographie mit Übungen, 3. — **Kast**: Technische Physik II: Mechanik und Wärme, 3. — **Koenigsberger**: Relativitätstheorie mit Übungen, 2; Kinetische Gastheorie und Statistik, mit Übungen, 2 g; Kugel- und Zylinderfunktionen, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig. — **Cohn**: Wellentheorie des Lichtes, 3. — **Hammer**: Elektrizität in Gasen, 1. — **Lyon**: Photographische

Meßmethoden, 1. — **v. Hevesy**: Elektrochemie: Physikalische Chemie II, 2; Radioaktivität, 1; Physikalisch-chemische Übungen, für Chemiker, halbtägig, für Nichtchemiker, 5; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiet der physikalischen Chemie; Kolloquium über neuere chemische Arbeiten für Vorgerücktere (mit Staudinger), 1 g. — **Böhm**: Kolloidchemie, 1. — **Seith**: Physikalisch-chemische Prinzipien in der chemischen Technologie, 1.

Universität Freiburg (Schweiz). Joye: Experimentalphysik, 5, Ergänzungen, 2. Repetitorium, 1, Übungen für Mediziner, 3; Physikalisches Laboratorium für Pharmazeuten, 4, für Anfänger, 12, für Fortgeschrittene und Untersuchungsarbeiten, tägl. außer Sonnabend. — **Brasey**: Elektrische Messungen, 2.

Universität Gießen. N. N.: Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 5; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), 6 und 3; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Jaffé und Cermak), 14 tägig, 2; Meteorologie I; Meteorologisches Kolloquium (mit Klute), 14 tägig, 2. — **Cermak**: Übungen und Demonstrationsversuche und Behandlung einfacher theoretischer Hausaufgaben, 14 tägig, 2 g; Höhere Experimentalphysik: Elektrische Leitung in Gasen, 1; Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Uller**: Einführung in die Theorie des elektrischen Gleich- und Wechselstroms, 2; Einführung in die Fluglehre, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Jaffé**: Mechanik kontinuierlich verbreiteter Massen, 3; Quantenmechanik, 2; Übungen zur theoretischen Physik, 1 g; Anleitung zu selbständigen Arbeiten für theoretische Physik, tägl. — **Lihotzky**: Grundlagen der Lichttechnik, 1; Kolloquium über optische Instrumente, 1 g.

Universität Göttingen. Franck: Physikalisches Praktikum für Mediziner und Chemiker, 4, für Physiker, 7; Physikalisches Seminar (mit Born), 2 g; Physikalisches Kolloquium (mit Born, Pohl und Reich), 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Born**: Theorie der Wärme, 4, Übungen, 1; Seminar über Struktur der Materie (mit Hilbert), 2 g. — **Pohl**: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Hertz**: Einführung in die theoretische Physik, 4, Übungen, 1; Philosophische Voraussetzungen der Naturwissenschaften, 2. — **Heitler**: Theorie des Elektrons, 2. — **Nordheim**: Elektronentheorie der Metalle, 2. — **Goetz**: Die Physik der Einkristalle, 1. — **Oldenberg**: Anregung von Spektren, 1. — **v. Hippel**: Atombau und Röntgenstrahlen, 1. — **Cario**: Ausgewählte Kapitel der Optik, mit Experimenten, 1; Physikalisches Proseminar (Ergänzung zum Praktikum) (mit v. Hippel), 2. — **Reich**: Elektrische Schwingungen und drahtlose Telegraphie, mit Experimenten, 2; Elektrophysikalisches Praktikum, 3; Seminar über angewandte Elektrizität, 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der angewandten Elektrizität, tägl. — **Prandtl**: Aeromechanik, 4; Besprechung von Fragen der angewandten Mechanik, einschließlich Hydro- und Aerodynamik (mit Betz, Schuler, Prager und Busemann), 2 g; Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiete der angewandten Mechanik, tägl. — **Betz**: Grundlagen der Luftfahrt, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. —

Busemann: Strömungen mit Überschallgeschwindigkeit, 1. — **Schuler:** Die Ausgleichung der Beobachtungsfehler in Physik und Astronomie, 2. — **Prager:** Mechanikpraktikum für Fortgeschrittene, 3. — **Angenheister:** Einführung in die Geophysik, 1; Meteorologie, Statik der Atmosphäre, 1 g; Geophysikalisches Seminar, 2 g; Geophysikalisches Praktikum, tägl. nachmittags g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. g. — **Hilbert:** Natur und Denken, 1.

Universität Graz. Benndorf: Experimentalphysik: Wärmelehre, 3; Physikalisches Rechnen, 2; Physikalische Übungen für Anfänger I (mit Rumpf), 6, II, 9; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend; Besprechung physikalischer Fragen (mit Radakovic und Heß), 2. — **Heß:** Experimentalphysik I, 5, Repetitorium, 2. — **Rumpf:** Röntgen- und Elektronenstrahlen, 2. — **Rosenberg:** Methodik des Unterrichts in der Physik, 1; Übungen in der Anstellung physikalischer Schulversuche, 2. — **Radakovic:** Mechanik, 5; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Brell:** Vektorenrechnung mit Übungen, 3; Wellenmechanik und Quantenmechanik (Fortsetzung), 2. — **Hillebrand:** Physik der Fixsterne, 3; Bau des Fixsternsystems, 2. — **Schedler:** Theoretische Meteorologie, 3; Erdmagnetismus und Polarlicht, 3.

Technische Hochschule Graz. Kohlrausch: Physik I: Optik, 3 und 5, II: Wärmelehre, 3 und 5; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus den Gebieten der chemischen Physik; Physikalisches Praktikum, 6.

Universität Greifswald. Krüger: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6, für Mediziner und Pharmazeuten, 3; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten (Kolloquium) (mit Seeliger), 1½ g. — **Seeliger:** Hydrodynamik, 2; Kinetische Theorie der Materie, 2; Physikalische Rechenübungen, 1; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen, tägl. — **Reinkober:** Interferenz und Polarisation des Lichtes, 1; Seminaristische Übungen zur reinen und angewandten Physik (mit Backhaus), 2. — **Backhaus:** Wechselstrom, 2; Praktikum zur angewandten Elektrizitätslehre, 3; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen auf dem Gebiet der angewandten Physik, tägl.

Universität Halle. Hoffmann: Experimentalphysik II, 4; Optik II, 1; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6, für Mediziner, 3, für Landwirte und Pharmazeuten, 2; Physikalisches Proseminar, 2; Physikalisches Kolloquium, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, tägl. — **Smekal:** Elektrizität und Magnetismus, 4; Elastizität der Kristalle II, 1; Seminar für theoretische Physik, 2; Anleitung zu selbständigen theoretischen und experimentellen physikalischen Arbeiten, tägl.

Universität Hamburg. Koch: Experimentalphysik II: Wärme, Elektrizität, 4; Physikalisches Praktikum (mit Goos, Minkowski und Müller), 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Lenz, Möller und Stern), 2. — **Lenz:** Mechanik

II, mit Übungen, 4; Einführung in die Wellentheorie der Materie, 1; Theoretisch-physikalisches Vortragsseminar (mit Stern), 2. — **Gordon:** Thermodynamik, 2. — **Minkowski:** Kristalloptik, 2. — **Goos:** Spektroskopie, 1. — **Unsöld:** Strahlungstheorie, mit Anwendung auf Sternatmosphären, 2; Physikalisches Proseminar (mit Estermann und Minkowski), 2. — **Müller:** Anleitung zur Ausführung von physikalischen Schulversuchen, 4. — **Möller:** Wechselstromtechnik, mit Übungen und Demonstrationen, 3; Behandlung von Schwingungsaufgaben mit komplexen Amplituden, 1; Elektrotechnisches Praktikum, 5; Elektrische Maschinen, mit Demonstrationen, 1. — **Estermann:** Fragen aus dem Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie, 2. — **Jensen:** Sonnentätigkeit, Vulkanausbrüche und Lichterscheinungen in der Erdatmosphäre, 1; Tatsachen und Theorien der atmosphärischen Polarisation, 1; Kosmophysikalisches Kolloquium, 2. — **Salzmänn:** Glasblasen, 4. — **Schwaßmann:** Astrophysik II: Photometrie der Gestirne, 1. — **Wigand:** Geophysikalisches Kolloquium (mit Schott, Schulz, Tams und Kuhlbrodt), 14 tägl., 1½; Atmosphärische Elektrizität und Optik, 2; Meteorologisches Praktikum, 4; Meteorologisches Vortragsseminar, 14 tägl., 2; Aerophysikalische Forschungsarbeiten, halb- und ganztägl. — **Tams:** Grundzüge der Erdbebenforschung, 2; Seismische Übungen, 2; Seminar über die Physik der festen Erde, 14 tägl., 2. — **Schulz:** Der Atlantische Ozean und seine Nebenmeere, 2; Meereskundliches Vortragsseminar, 1½; Meereskundliches Praktikum, 4. — **Kuhlbrodt:** Wetterdienstübungen, 14 tägl., 2.

Technische Hochschule Hannover. Precht: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 4 und 6; Arbeiten im physikalischen Laboratorium, für Fortgeschrittene, ganz- und halbtägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Herweg und Fues), 2. — **Fues:** Theoretische Physik, 3, Übungen, 2; Sondergebiete der Physik, 1; Seminar über Fragen der neueren Physik, 2; Grundzüge der höheren Mathematik für Chemiker I und II, 2. — **Seilkopf:** Wetter und Wettervorhersage, 1, Übungen, 1. — **Herweg:** Drahtlose Telegraphie und Telephonie I, 2; Photographie, 2; Photographisches Praktikum, 3; Hochfrequenzpraktikum, 4 und 3; Arbeiten im Hochfrequenzlaboratorium, für Fortgeschrittene, 6, halb- und ganztägl.; Hochfrequenz-Kolloquium, 2. — **Hase:** Temperaturmessung, 1; Praktikum für Wärmetechnik, 3; Anleitung zu selbständigen wärmemesstechnischen Arbeiten verbunden mit Seminar.

Universität Heidelberg. Lenard: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 4; Physikalisches Praktikum (mit Becker und Schmidt), 6; Physikalisches Seminar und theoretisch-physikalische Übungen (mit Becker), 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten im physikalischen und radiologischen Institut (mit Becker u. Schmidt), tägl. außer Sonnabend. — **Becker:** Theoretische Mechanik, 4. — **Schmidt:** Radiologie: Der Bau der Materie, 2; Phosphoreszenz und Fluoreszenz, 1. — **Peppler:** Synoptische Meteorologie: Wettervorausage, 2.

Landwirtschaftliche Hochschule Hohenheim. Back: Experimentalphysik, einschließlich Meteorologie und Klimatologie I, 4, Ergänzung, 1 g; Radio-Praktikum, 14 tägl., 1 g; Physikalische

Übungen, 2; Physikalische und meteorologische Arbeiten für Vorgeschriftene, nach Vereinbarung, g.

Universität Innsbruck. Lerch: Experimentalphysik, 5; Physikalisches Praktikum (mit Tagger), 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschriftener, 10 g; Farbenlehre, 1 g. — **March:** Mechanik I, 5; Seminarübungen, 2 g. — **Sonvico:** Übungen aus Gleich- und Wechselstromtechnik, 2 g. — **Wagner:** Allgemeine Meteorologie, 4; Luft- und Wolkenelektrizität, 1; Wissenschaftliche Arbeiten für Fortgeschrittene, 10 g.

Universität Jena. Wien: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Physikalisches Praktikum (mit Hanle), 6, 4 und 3, für Fortgeschrittene (mit Joos und Hanle), 9; Leitung physikalischer Spezialaufgaben (mit Auerbach, Straubel, Joos und Hanle), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Esau, Joos und Jentzsch), 2 g. — **Joos:** Atommechanik und Theorie der Spektren, 3; Übungen (mit Wessel), 1; Theorie der Wärmestrahlung und Quantentheorie, 2; Theoretisch-physikalisches Seminar (mit Wessel), 1 g; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Proseminar (mit Hanle), 1 g. — **Hanle:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene: Wärme, Optik, 2; Radioaktivität und Röntgenstrahlen, 1; Handfertigkeitpraktikum, 6. — **Wessel:** Kinetische Theorie der Flüssigkeiten und festen Körper, 2. — **Esau:** Gleichstrommechanik, 3; Technische Akustik, 2; Technisch-physikalisches Praktikum, 3; Großes technisch-physikalisches Praktikum, tägl.; Technisch-physikalisches Seminar, 2 g. — **Bauersfeld:** Flugmechanik, 1. — **Sieberg:** Ergebnisse und Methoden der Geophysik in ihrer Bedeutung für Geologie und Geographie I, 1; Erdbebenkundliches Praktikum, g; Anleitung zu selbständigen erdbebenkundlichen Arbeiten, tägl. g; Erdbebenkundliches Kolloquium, 14 tägig, g. — **Meisser:** Einführung in die angewandte Geophysik, 1; Geophysikalisches Praktikum: a) Einführung in die Instrumentenkunde der geophysikalischen Aufschlußmethoden (mit Hecker), 2 g, b) Allgemeine geophysikalische Untersuchungen (mit Hecker), 2 g; Anleitung zu selbständigen geophysikalischen Untersuchungen (mit Hecker), tägl. — **Siedentopf:** Geschichte des Mikroskops, 1. — **Jentzsch:** Einführung in die wissenschaftliche Mikroskopie, mit Übungen, 2; Wellenoptik II: Dispersion, Metalloptik, Kristalloptik, mit Demonstrationen, 3; Praktikum der optischen Untersuchungsmethoden, 4; Leitung selbständiger Arbeiten, tägl.; Optisches Seminar, 14 tägig, 2 g. — **Köhler:** Projektion und Projektionsapparate, 1.

Technische Hochschule Karlsruhe. Gaede: Experimentalphysik A, 3; Physik II A, 2; Physikalisches Laboratorium, 6, für Maschineningenieure, 3; Optisches Laboratorium für Vorgeschriftene (mit Riede), 6; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Peppler:** Synoptische Meteorologie; Probleme der Wettervorhersage, 2; Meteorologische Übungen, 2 und 4. — **Brüderlink:** Theorie der elektromagnetischen Störungen, 2. — **Riede:** Technische Optik B: Wellen- und Strahlungslehre, 2. — **Thomälen:** Theorie der Wechselströme I, 2, Übungen, 1. — **Scheel:** Die Entladungs- und Steuerungsgesetze der Elektronenröhren, ihre Berechnung, Konstruktion und Herstellung, Meßtechnik, 2. — **Weigel:** Grundzüge der physiologischen Optik, 2.

Universität Kiel. N. N.: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgeschriftene, 8; Forschungsarbeiten (mit Kossel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kossel und Zahn), 1½ g. — **Zahn:** Ergänzungen zur Experimentalphysik, 2. — **Kossel:** Optik und Theorie der Wärmestrahlung, 4, Übungen, 1; Ausgewählte Fragen der theoretischen Physik, für Vorgeschriftene, 1 g. — **Martienssen:** Einführung in die Elektrotechnik, 2. — **Schmidt:** Anleitung zu physikalischen Schulversuchen, 1.

Universität Köln. Rinkel: Experimentalphysik II: Elektrizität, Wärme 4; Physikalisches Anfänger-Praktikum, 7; Großes Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 28. — **Försterling:** Mechanik, 4, Übungen (mit Malsch), 1; Wissenschaftliche Arbeiten für theoretische Physik, tägl.; Kolloquium über neuere Arbeiten aus dem Gebiete der Physik (mit Rukop), 2 g. — **Rukop:** Technische Elektrizitätslehre II: Elektrische Schwingungen, Ausbreitung usw., 4, Seminar, 1; Wissenschaftliche Untersuchungen für Fortgeschrittene, tägl. — **Malsch:** Spezielle Kapitel aus der Mechanik, 1. — **Lassen:** Elektrische Ausgleichsvorgänge, 2.

Universität Königsberg. Kaufmann: Experimentalphysik II: Magnetismus und Elektrizität, 4; Physikalisches Praktikum (mit Gans), für Physiker und Mathematiker, 6, für Chemiker, 3; Physikalisches Kolloquium (mit Gans und Kretschmann), 14 tägig, 2 g; Physikalisches Proseminar, 14 tägig, 2 g. — **Gans:** Theorie des Lichtes, 4; Übungen zur theoretischen Physik, 1 g; Physikalisches Seminar (mit Kretschmann), 14 tägig, 2 g; Selbständige Arbeiten in theoretischer und experimenteller Physik für Fortgeschrittene, ganztägig. — **Steinke:** Experimentalphysik II: Elektrizität, 2, Übungen, 2; Elektrische Schwingungen, 2. — **Stuart:** Atombau, 1. — **Kretschmann:** Ausgewählte Abschnitte der Atomphysik, 4. — **Reichenbächer:** Physik der Fixsterne, 2; Einführung in die mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Aufgaben, nach Vereinbarung. — **Errulat:** Erdmagnetismus, 2; Besprechung meteorologischer und geophysikalischer Arbeiten, 14 tägig, 2 g.

Universität Leipzig. Debye: Experimentalphysik II: Licht, Magnetismus, Elektrizität, 5; Höhere Physik, experimentelle und mathematische Ergänzungen zur allgemeinen Experimentalphysik, 1; Physikalisches Praktikum (mit Möbius und Kämpf), 3, 6, 9, für Fortgeschrittene (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), 3 halbe Tage, für Mediziner, Veterinärmediziner, Zahnärzte und Pharmazeuten (mit Möbius und Kämpf), 3; Selbständige physikalische Arbeiten (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), tägl.; Seminar über die Arbeiten des Instituts, 2 g; Physikalisches Kolloquium (mit Heisenberg), 1½ g. — **Heisenberg:** Quantentheorie des festen Körpers, 3; Seminar über die Struktur der Materie (mit Hund), 2 g; Selbständige theoretisch-physikalische Arbeiten (mit Hund und Schmidt), tägl. — **Hund:** Theoretische Physik II: Wärmelehre, 4, Übungen, 1 g. — **Marx:** Röntgenstrahlen und γ -Strahlen, 2; Radiologisches Praktikum, 2. — **Schiller:** Technische Wärmelehre, 2. — **Karolus:** Elektrotechnik I: Gleichstrom, 2, Praktikum, 3. — **Möbius:** Elektronen, Atome, Moleküle,

2. — **Kaempff**: Orthochromatische und Farben-Photographie, 1. — **Schmidt**: Mechanik der Kontinua, 2. — **Weickmann**: Ausgewählte Kapitel aus der Dynamik und Thermodynamik der Atmosphäre, 2; Bioklimatische und geophysikalische Erscheinungen, 2 g; Arbeiten im Geophysikalischen Institut, tägl. g; Geophysikalisches Praktikum, besonders für Geographen, 3; Geophysikalisches Kolloquium, 2 g.

Universität Marburg. Grüneisen: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4, Ergänzungen, 1 g; Physikalisches Kolloquium, 2 g; Physikalisches Praktikum für Mediziner (mit Tomaschek), 3, für Anfänger (mit Tomaschek), 6, für Fortgeschrittene: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Schulze und Tomaschek), tägl. — **Schulze**: Einführung in die theoretische Physik: Mechanik, Elektrizität, Optik, 2; Mechanik II: Elastizitätstheorie und Hydrodynamik, 5; Die physikalischen Grundlagen der Musik, 1; Theoretisch-Physikalisches Seminar, 2 g. — **Tomaschek**: Einführung in das physikalische Praktikum, 1; Grundlagen der Relativitätstheorie, 2. — **Berek**: Grundlagen der praktischen Optik, 2.

Universität München. Gerlach: Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, Magnetismus, 5; Physikalische Übungen, 4 oder 8, Ergänzungskurs, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Schütz), tägl.; Übungen für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar, 14tägl., 1½ g; Seminar über neuere Fragen der Experimentalphysik (mit Rüchard und Schütz), 1½ g. — **Sommerfeld**: Theorie der Elektrodynamik, 4, Übungen, 2 g; Seminar, 2 g; Ausgewählte Fragen der Quantentheorie, für Vorgeschr. 2. — **Schmauss**: Meteorologie I, 4, Meteorologisches Seminar, 1 g. — **Graetz**: Analytische Mechanik, 4, Übungen, 1; Einleitung in die theoretische Physik I, 4. — **Rüchardt**: Höhere Experimentalphysik III: Elektromagnetische Schwingungen und Wellen, Interferenzoptik, 1½; Seminar über neuere Fragen der Experimentalphysik, 14tägl., 1½ g. — **Kirchner**: Experimentelle und theoretische Grundlagen der neueren Atomphysik, 3; Elektronen und Elektronenwellen, 2. — **Schütz**: Ausgewählte Kapitel aus der Optik, 1. — **Bechert**: Kinetische Gastheorie, 2; Quantentheorie der Bandenspektren, für Fortgeschrittene, 2.

Technische Hochschule München. Zenneck: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, Optik, Magnetostatik, Elektrostatik, Elektrische Ströme, 6; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene (mit Kulenkampff), halbtägl.; Wissenschaftliche physikalische Arbeiten (mit Kulenkampff), ganztägl. — **v. Angerer**: Experimentalphysik für Fortgeschrittene IV: Atomphysik, 2. — **Fischer**: Grundzüge der Physik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 3; Elektron- und Atombau, mit Versuchen, 2; Praktisch-physikalische Übungen, 4; Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der Physik: Anleitung zu selbständigen Arbeiten, 8. — **Emden**: Ausgewählte Kapitel der theoretischen Physik, Übungen, 2; Meteorologie und Klimatologie, 2. — **Kulenkampff**: Besprechung ausgewählter Fragen der neueren Physik, 1. — **Kühl**: Die Brille als optisches Instrument, 2. — **Dieckmann**: Drahtlose Telegraphie und Telephonie, 3, Übungen, 1; Luft-

elektrizität, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Gebiete der angewandten Physik, halb- oder ganztägl. — **Huber**: Meteorologie und Ingenieurwissenschaften, 1; Die klimatischen Verhältnisse Bayerns unter besonderer Berücksichtigung des Alpengebietes, 1. — **Knoblauch**: Anwendungen der Thermodynamik auf physikalisch-chemische Erscheinungen, 2; Technisch-physikalisches Praktikum, 4; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Reiher**: Schalltechnik, 1; Wärme- und Schallschutz im Bau- und Wohnungswesen, 1. — **Nusselt**: Heizung und Lüftung, 3.

Universität Münster. Schmidt: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Durau), 3 oder 6, für Mediziner, 3; Physikalisches Halbpraktikum für Fortgeschrittene, tägl. außer Sonnabend, Vollpraktikum für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar (mit Durau), 14tägl. — **Kratzer**: Elektrodynamik, 4, Übungen, 2; Ausgewählte Kapitel der Hydrodynamik, 3; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2; Seminar über Atombau, 2. — **Siemens**: Elektrotechnik I: Starkstromtechnik, mit Versuchen und Lichtbildern, 2. — **Durau**: Physik und Technik des Hochvakuaums, 1.

Universität Prag. Rausch-Trautenberg: Experimentalphysik I, 5; Einführung in die Physik, 5; Physikalisches Praktikum, 3 bzw. 6 g; Physikalisches Kolloquium (mit Frank und Fürth), 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägl. g. — **Frank**: Mechanik der Massenpunkte und starren Körper, 3; Einführung in die Relativitätstheorie, 2; Seminar für theoretische Physik, 2; Das physikalische Weltbild im Wandel der Zeiten, 2. — **Fürth**: Einführung in die theoretische Physik III, 5, Übungen, 3; Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 2, Übungen, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschr. 2, theoretisch und experimentell, ganztägl. g. — **Blüh**: Physikalische Optik, 2; Besprechung über Physik und Technik des Hochvakuaums, 2 g. — **Pollak**: Allgemeine Geophysik des festen Erdkörpers, 3; Physik der Sonnen- und Himmelstrahlung, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, g.

Technische Hochschule Prag. Tuma: Physik: Reine Mechanik, 3 und 5; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3 und 6. — **Lichtenecker**: Quantentheorie und Atomphysik, 2. — **Körner**: Wärmelehre der Gase, 2.

Universität Rostock. Füchtbauer: Experimentalphysik: Elektrizität, Wärme, 2; Physikalische Übungen, 8; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Physikalisches Seminar (Kolloquium) (mit Jordan, Kunze und Weizel), 14tägl., 1½ g. — **Jordan**: Theoretische Optik, mit Übungen, 4; Beispiele zur Wellenmechanik, 2. — **Falckenberg**: Allgemeine Meteorologie, 1; Meteorologisches Kolloquium, 14tägl., 2 g; Meteorologisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl. — **Kunze**: Neue physikalische Forschungsergebnisse, 1; Abschnitte aus der technischen Physik, 1. — **Weizel**: Spektroskopische Chemie: Spektralanalyse, Röntgendiagramme, instabile Verbindungen, 1; Photoelektrische und Photochemische Vorgänge, 1.

Technische Hochschule Stuttgart. **Regener:** Physik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 3, III: Elektrizität, 3; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Ewald), 1½. — **Braunbek:** Physikalische Messungen, zur Einführung in das physikalische Praktikum, 2; Der elektrische Durchbruch, 2. — **Ewald:** Theoretische Physik I: Mechanik, 4, Übungen, 1; Einführung in die mathematische Behandlung der Physik, 2; Anleitung zu Arbeiten auf dem Gebiet der theoretischen Physik, nach Vereinbarung; Seminar über Atomphysik, 1½. — **Hückel:** Einführung in die Lehre von den Spektren I: Atomspektren, 2; Das periodische System der Elemente im Licht der Atomtheorie, 2, Übungen, 1. — **N. N.:** Kristalloptik, 1. — **Glocker:** Röntgentechnik, 2; Röntgenpraktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 3; Übungen zur Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium, ganztägig. — **Dehlinger:** Aufbau und Technologie kristalliner Stoffe: Metallphysik, 1. — **Kleinschmidt:** Einführung in die Meteorologie, 2.

Universität Tübingen. **Geiger:** Experimentalphysik: Elektrizität, Optik, 4; Physikalische Übungen für Anfänger (mit Gerthsen), 4, für Mediziner (mit Gerthsen), 3, für Fortgeschrittene, 8; Wissenschaftliche Untersuchungen, ganztägig; Physikalisches Kolloquium, 2 g. — **Gerthsen:** Experimentelle Grundlagen der Quantentheorie, 2. — **Landé:** Thermodynamik, 4; Quantentheorie, 2.

Landwirtschaftliche Abteilung Weihenstephan. **Frank:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Elektrizität I, 4; Angewandte Physik, mit Übungen, 3; Physikalische Übungen für Landwirte, 2; Übungen in Hochfrequenzmeßtechnik: Radiotechnik, 14tägig, 1; Witterungskunde, 1.

Universität Wien. **Jäger:** Elektrizität, 5; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschnittener, tägl.; Besprechung neuerer Arbeiten, 1 g. — **Meyer:** Radioaktivität, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschnittener im Radiuminstitute, tägl. g. — **Ehrenhaft:** Experimentalphysik, 5, Theoretische Ergänzungen, 1 g, Demonstrationsergänzungen, 1 g; Seminar, 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschnittener, tägl. g. — **Schweidler:** Experimentalphysik, 5, Demonstrationsergänzung, 1 g; Mittelschul-Experimentier-Praktikum, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschnittener, tägl. g. — **Thirring:** Theoretische Optik, 5; Seminar für theoretische Physik, 1 g; Proseminar für theoretische Physik, 1 g. — **Haschek:** Experimentalphysik, 5; Physikalisches Praktikum, 6, für Vorgeschnittene, 12; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Kottler:** Mechanik, 5. — **Przibram:** Experimentelle Atomistik, 3. — **Haas:** Die Elektromagnetische Theorie der Metalle, 1. — **Flamm:** Partielle Differentialgleichungen der Physik I, 3. — **Kirsch:** Die experimentelle Erforschung des Atombaus, 2. — **Stetter:** Verstärkerröhren, 2. — **Mattauch:** Über die Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie, 2. — **Conrad:** Besprechung der neueren Literatur auf dem Gebiete der Geophysik, Meteorologie und Klimatologie, 2; Methoden der Klimatologie I, 2.

Technische Hochschule Wien. **Mache:** Physik: Optik, Wärmelehre, 2; Experimentalvorlesung über Elektrizität und Magnetismus, 3; Physikalische Optik, 2; Physikalisches Praktikum II, 30 und 4. — **Flamm:** Physik, 2; Geometrische Optik, 2; Elektromagnetische Lichttheorie, 2; Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Übungen im physikalischen Rechnen II, 1. — **Aigner:** Physik, 3 und 1½; Elektroakustik und Elektrooptik, 2. — **v. Hofe:** Über Mikroskope, 2. — **Bauer:** Rechenmethoden der theoretischen Physik: Integralgleichungen, 2; Kinetische Gastheorie, 1. — **Hiecke:** Beleuchtungstechnik, 3. — **Schmidt:** Wetter- und Klimalehre, 1½.

Universität Würzburg. **Harms:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler und Mathematiker, 6; Praktikum für Fortgeschrittene, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Ott:** Elektrodynamik, mit Übungen, 4; Aufbau der festen Körper, 1½; Einführung in die Quantenphysik, 2.

Universität Zürich. **Meyer:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, Ergänzungen, 1, Seminar (mit Bär), 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3½, für Vorgerücktere, halbtägig; Ausführung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Wentzel), 2 g. — **Wentzel:** Proseminar für theoretische Physik; Seminar für theoretische Physik. — **Ratnowsky:** Tensoranalysis, 2. — **Bär:** Übungen im Demonstrieren von Schulerperimenten, 2; Elektrische Schwingungen, 1.

Technische Hochschule Zürich. **Scherrer:** Physik I, 4, Repetitorium, 1; Magnetismus, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Tank), 4, 6, 8, für Vorgerücktere, 4, 8, 12, 24; Physikalisches Kolloquium (mit Pauli und Tank), 2; Leitung wissenschaftlicher Arbeiten, 8, 12, 24. — **Pauli:** Optik und Elektronentheorie, 3, Übungen, 1; Wellenmechanik mit Übungen, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in theoretischer Physik, 12, 24. — **Tank:** Experimentalphysik II, 4, Repetitorium, 1; Drahtlose Telegraphie und Telephonie, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12, 24; Radiotechnisches Praktikum, 8, 12, 24. — **Rüst:** Photographie I, 2; Kinematographie, 1; Photographisches Praktikum, 2. — **Weinstein:** Zweidimensionale Hydrodynamik, 3.

Tagesereignisse.

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde. Die 13. Hauptversammlung findet am 8. bis 10. November 1930 im Ingenieurhaus Berlin statt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Bergakademie Freiberg Dr. R. Hölftje für anorganische und analytische Chemie, an der Universität Münster Dr. H. Kraut für Chemie.

Gestorben: Der a. o. Professor der Astronomie an der Universität Berlin Dr. Adolf Marcuse.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereint mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis § 4.30 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 16.20, im Ausland § 5.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. P. Debye, Leipzig C 1, Linnéstr. 5, Physikalisches Institut, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 22

Ausgegeben am 15. November 1930

Nr. 818. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

R. Kollath, Übersicht über den Stand der Wirkungsquerschnitt-Forschung. S. 985—1005.

Vorträge und Diskussionen des VI. Deutschen Physikertages in Königsberg, Pr., vom 4.—7. September 1930:

G. Wentzel, Die aperiodischen Vorgänge in der Quantenmechanik. S. 1006—1011.

E. Hückel, Zur Quantentheorie der Doppelbindung. S. 1011.

E. Brüche, Experimente zu Störmers Polarlichttheorie. Mit Tafel XXXIII u. XXXIV. S. 1011—1015.

E. Brüche und W. Ende, Demonstrationsversuche zu Störmers Polarlichttheorie. Mit Tafel XXXV. S. 1015—1016.

H. Bartels, Über das Grenzkontinuum der Natriumnebensenien. S. 1016—1017.

G. Kirsch, Zur Kritik der geologischen Zeitmessung. S. 1017—1018.

E. Regener, Über die durchdringende Komponente der Ultrastrahlung, festgestellt durch Absorptionsmessungen im Bodensee. S. 1018 bis 1019.

E. Steinke, Die Übergangseffekte der kosmischen Ultrastrahlung bei Variation des Absorptionsmediums. Mit Tafel XXXVI. S. 1019—1022.

W. M. H. Schulze, Untersuchung über die Beziehung der Höhenstrahlung zu erdmagnetischen Störungen. S. 1022—1025.

F. Kirchner, Einige neue Versuche über

Elektronenbeugung. Mit Tafel XXXVII. S. 1025—1028.

M. Herzberger, Die Abhängigkeit der Seidelschen Bildfehler von der Objektlage. S. 1028.

R. Wierl, Elektronenbeugung und Molekülstruktur. S. 1028—1029.

U. Retzow, Lösung verschiedener Mischungsaufgaben auf graphischem Wege. S. 1029—1030.

F. Trendelenburg, Über eine Methode zur Untersuchung von Druckvorgängen mittels der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante. S. 1030.

Originalmitteilungen:

Th. Wulf, Ein neues Hochspannungselektrometer. (2. Mitteilung.) S. 1030—1032.

T. Edqvist, Eine Tabelle zur kinetischen Gastheorie. S. 1032.

St. Maracineanu, Bemerkungen zu Béhounek: Ein Beitrag zu den Versuchen über die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalls. S. 1032—1036.

F. Béhounek, Erwiderung auf die Bemerkungen von Frl. St. Maracineanu. S. 1036—1038.

St. Maracineanu, Bemerkungen zur Erwiderung des Herrn Béhounek. S. 1038—1039.

Besprechungen:

H. Driesch, Relativitätstheorie und Weltanschauung. S. 1039.

E. Mallet, Telegraphy and Telephony, including Wireless. S. 1040.

Berichtigung. S. 1040. — Personalien. S. 1040.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

1 m/WS = 100 m/m lineare Messstrecke

an unserem WS-MINIMETER

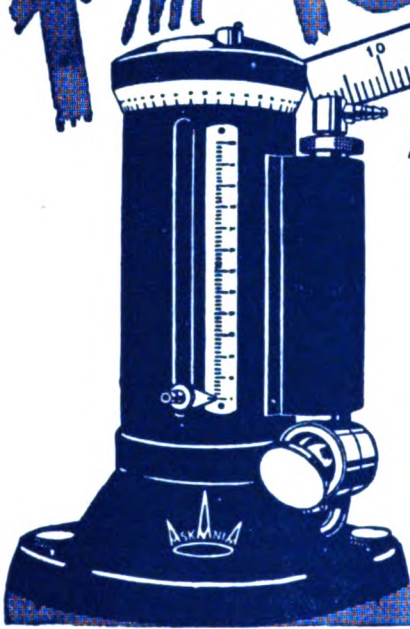
Für Fein-Messungen strömender Gase

Der Maßstab ist hundertmal unterteilt, es ergibt sich somit also eine Ablesegenauigkeit von $\frac{1}{100}$ mm WS

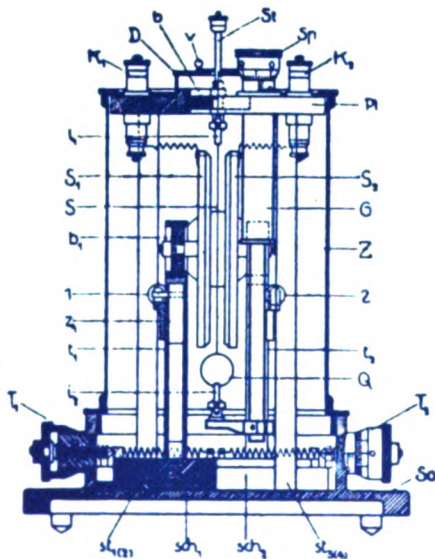
Und da noch Bruchteile dieses Wertes geschätzt werden können, eine Schätzungsgenauigkeit von etwa $\frac{1}{500}$ mm WS

Druckschrift 7710 und Angebot kostenlos

ASKANIA-WERKE AG.
BAMBERGWERK
BERLIN-FRIEDENAU
 KAISERALLEE 37/38



Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn
MÜNCHEN



Seiten-Elektrometer
 nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
 Seite 166—170.

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Seitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 22

15. November 1930

Redaktionsschluß für Nr. 24 am 1. Dezember 1930.

31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

R. Kollath, Übersicht über den Stand der Wirkungsquerschnitt-Forschung. S. 985.

Vorträge und Diskussionen des VI. Deutschen Physikertages in Königsberg, Pr., vom 4.—7. September 1930.

G. Wentzel, Die aperiodischen Vorgänge in der Quantenmechanik. S. 1006.

E. Hückel, Zur Quantentheorie der Doppelbindung. S. 1011.

E. Brüche, Experimente zu Störers Polarlichttheorie. Mit Tafel XXXIII u. XXXIV. S. 1011.

E. Brüche und W. Ende, Demonstrationsversuche zu Störers Polarlichttheorie. Mit Tafel XXXV. S. 1015.

H. Bartels, Über das Grenzkontinuum der Natriumnebenserien. S. 1016.

G. Kirsch, Zur Kritik der geologischen Zeitmessung. S. 1017.

E. Regener, Über die durchdringende Komponente der Ultrastrahlung, festgestellt durch

Absorptionsmessungen im Bodensee. S. 1018.

E. Steinke, Die Übergangseffekte der kosmischen Ultrastrahlung bei Variation des Absorptionsmediums. Mit Tafel XXXVI. S. 1019.

W. M. H. Schulze, Untersuchung über die Beziehung der Höhenstrahlung zu erdmagnetischen Störungen. S. 1022.

F. Kirchner, Einige neue Versuche über Elektronenbeugung. Mit Tafel XXXVII. S. 1025.

M. Herzberger, Die Abhängigkeit der Seidelschen Bildfehler von der Objektlage. S. 1028.

R. Wierl, Elektronenbeugung und Molekülstruktur. S. 1028.

U. Retzow, Lösung verschiedener Mischungsaufgaben auf graphischem Wege. S. 1029.

F. Trendelenburg, Über eine Methode zur Untersuchung von Druckvorgängen mittels der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante. S. 1030.

Originalmitteilungen:

Th. Wulf, Ein neues Hochspannungselektrometer. (2. Mitteilung.) S. 1030.

T. Edqist, Eine Tabelle zur kinetischen Gastheorie. S. 1032.

St. Maracineanu, Bemerkungen zu Béhounek: Ein Beitrag zu den Versuchen über die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalls. S. 1032.

F. Béhounek, Erwiderung auf die Bemerkungen von Fr. St. Maracineanu. S. 1036.

St. Maracineanu, Bemerkungen zur Erwiderung des Herrn Béhounek. S. 1038.

Besprechungen:

H. Driesch, Relativitätstheorie und Weltanschauung. 2. Aufl. S. 1039.

E. Mallett, Telegraphy and Telephony, including Wireless. S. 1040.

Berichtigung. S. 1040.

Personalien. S. 1040.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Übersicht über den Stand der Wirkungsquerschnitt-Forschung.

Von R. Kollath.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Inhalt: I. Methoden zur Messung des Wirkungsquerschnitts. — II. Messergebnisse nach den verschiedenen Methoden für jedes einzelne Gas. — III. Kurventafel: Der Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen als Funktion der Elektronengeschwindigkeit. — IV. Literaturverzeichnis.

Die Kenntnis vom Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen hat sich seit dem Erscheinen der letzten Zusammenfassungen [47, 48]¹⁾ in zweifacher Hinsicht erweitert: einerseits wurden im wesentlichen von Schmieder [40]²⁾ die Messungen

auf eine ganze Reihe bisher nicht untersuchter Gase ausgedehnt, andererseits wurde für viele Gase der Verlauf der Wirkungsquerschnittskurven unterhalb 1 Volt von Ramsauer-Kollath [31, 37, 38] festgelegt. Außerdem ist in neuerer Zeit eine größere Experimentaluntersuchung von Normand [36] erschienen, der die bereits bekannten Kurven einer Reihe von Gasen bis zu 0,5 Volt herab nochmals durchgemessen hat.

Da die Zusammenfassung von Ramsauer [47] weniger Wert auf Vollständigkeit legte, als auf die Darstellung der historischen Entwicklung und den Hinweis auf ungelöste Probleme, und da die Zusammenfassung von Brüche [48] mehr nach atomchemischen Gesichtspunkten geschrieben wurde, schien es wünschenswert, das gesamte bisher vorliegende Versuchsmaterial methodisch und kritisch zusammenzustellen. Im Teil I wird zunächst eine Übersicht über die wichtigsten Methoden gegeben. Im Teil II wird für jedes einzelne Gas das gesamte experimentelle Material, wie es nach den verschiedenen Methoden erhalten wurde, in einem Diagramm vereinigt und kritisch besprochen. Im Teil III ist dann versucht worden,

1) Die Zahlen in eckigen Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß des Berichtes.

2) F. Schmieder, vortragen auf der Tagung der Bunsengesellschaft, Heidelberg 1930, veröffentl. in der Zeitschr. f. Elektrochemie. Herr Schmieder hatte die Freundlichkeit, mir die Kurven seiner noch nicht erschienenen Arbeit zur Verfügung zu stellen, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

das z. T. voneinander abweichende Material zu einer einzelnen Kurve für jedes Gas zu vereinigen, wie sie nach Ansicht des Verfassers dem augenblicklichen Stand der Forschung am besten entspricht.

Der Begriff „Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber Elektronen“ sei an Hand der Fig. 1 kurz erläutert: Elektronen gleicher Geschwindigkeit und Richtung mögen in verschiedener Entfernung an einem Molekülmittelpunkt vorbeifliegen: bleibt dabei ein Elektron vom Molekülmittelpunkt weit genug entfernt, so wird es in seiner Geschwindigkeit und Flugrichtung praktisch nicht gestört, kommt es aber dem Molekülmittelpunkt genügend nahe, so findet

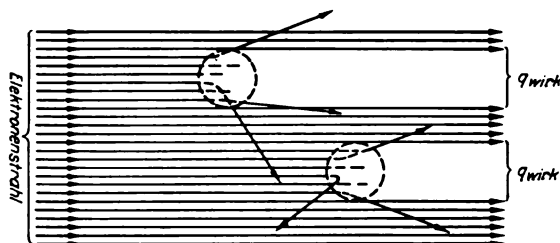


Fig. 1. Schema der Einwirkung von Molekülen auf einen Elektronenstrahl.

eine Änderung seiner Geschwindigkeit oder Richtung statt. Diejenige Fläche senkrecht zur Strahlrichtung, innerhalb deren ein Elektron am Molekülmittelpunkt vorbeifliegen muß, um irgendwie beeinflußt zu werden, wollen wir den Wirkungsquerschnitt q_{wirk} des Moleküls gegenüber Elektronen nennen¹⁾. Aus praktischen Gründen wird im allgemeinen nicht der Querschnitt des Einzelmoleküls angegeben, sondern die Querschnittssumme aller Moleküle eines Kubikzentimeters bei einem Druck von einem Millimeter Quecksilber, die sich aus dem Einzelquerschnitt leicht durch Multiplikation mit der Zahl der Moleküle ergibt. Diese Querschnittssumme Q_{wirk} soll von jetzt ab in diesem Bericht gemeint sein, wenn kurz vom „Wirkungsquerschnitt“ gesprochen wird. Ein solcher Querschnitt kann durch Messung der Schwächung eines Elektronenstrahls in einem Gasraum bestimmt werden. Bedeutet nämlich J die Intensität des Elektronenstrahls am Anfang, J' seine Intensität am Ende einer Gasstrecke l und ist p' der Druck des Gases, so gilt die Gleichung:

$$J' = J \cdot e^{-l \cdot p' \cdot a}, \quad (1)$$

In dieser Gleichung ist der Materialfaktor a , der die Dimension $[1/\text{Druck} \cdot \text{Länge}]$ oder $[\text{cm}^2/\text{cm}^3 \cdot \text{mm Hg}]$ hat, nichts anderes als der oben definierte Wirkungsquerschnitt.

Lenard ist der erste, der diesen tiefen Zusammenhang klar erkannt hat. Er beschränkte

¹⁾ q_{wirk} ist ein mittlerer Querschnitt, wenn das Kraftfeld der Moleküle nicht kugelsymmetrisch ist.

hierbei seine Untersuchungen auf einen Teilquerschnitt, nämlich denjenigen Querschnitt der Moleküle, der absorbierend oder reflektierend wirkt, während Geschwindigkeitsverluste ohne Richtungsänderung und diffusionsartige Ablenkungen absichtlich von der Messung ausgeschlossen wurden. Diesem „absorbierenden Querschnitt“ Lenards stellte dann Ramsauer den oben gegebenen Begriff des Wirkungsquerschnitts im allgemeineren Sinne gegenüber, d. h. desjenigen Querschnitts der Moleküle, der in irgendeiner Weise, sei es festhaltend oder richtungs- oder geschwindigkeitsändernd, auf das Elektron einwirkt.

I. Methoden zur Messung des Wirkungsquerschnitts¹⁾.

Direkte quantitative Methoden.

Bevor wir die Methoden zur quantitativen WQ -Messung im einzelnen darstellen und vergleichen, sollen hier die wichtigsten Punkte einer solchen Messung hervorgehoben werden. In Fig. 2 möge von der Platte Z ein Bündel von Elektronen ausgehen, die auf dem Wege ZB_1 auf die gewünschte Geschwindigkeit gebracht werden und zum Teil durch die Öffnung B_1 in den Raum A eintreten: die Öffnung B_1 ist damit die „Elektronenquelle“ für die folgende WQ -Messung. Von den in den Raum A eingetretenen Elektronen wird im Vakuum eine bestimmte Anzahl J durch die Öffnung B_2 in den Käfig H

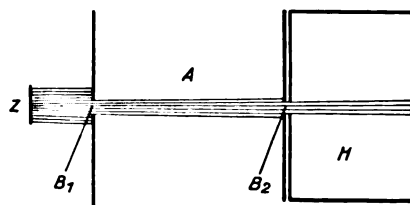


Fig. 2. Schema einer Apparatur zur Wirkungsquerschnittmessung.

gelangen und dort gemessen werden. Diese im Vakuum nach H gelangenden Elektronen bilden in ihrer Gesamtheit den uns für die WQ -Messung interessierenden „Elektronenstrahl“. Füllen wir jetzt den Raum A mit Gas von bestimmtem Druck, so wird ein Teil dieser „Strahlenelektronen“ mit Gasmolekülen zusammenstoßen und dadurch aus dem Strahl ausgeschieden werden: die beim Gasdruck p' in den Käfig H gelangende Elektronenmenge J' ist kleiner als J . Würde nun die von der Blende B_1 ausgehende Elektronenmenge im Vakuum und beim Gasdruck p' gleich groß sein, so würde sich aus den

¹⁾ Im folgenden wird Wirkungsquerschnitt abgekürzt mit WQ .

beiden Intensitätsmessungen J und J' in H sofort der WQ errechnen lassen. Da aber die Intensität des Elektronenstrahls an der Blende B_1 beim Übergang vom Vakuum zum Gas sich ändern wird, muß auch die von B ausgehende Menge, im Vakuum (J_0), und im Gas (J'_0) jedesmal gemessen werden, um so auch bei wechselnder Intensität der „Elektronenquelle“ B_1 richtige Bezugswerte für J und J' zu erhalten: zu jeder quantitativen WQ -Messung sind also vier Intensitätswerte notwendig:

1. Die im Vakuum nach H gelangende Elektronenmenge: J .
2. Die beim Gasdruck p' nach H gelangende Elektronenmenge: J' .
3. Die im Vakuum von B_1 ausgehende Elektronenmenge: J_0 .
4. Die beim Gasdruck p' von B_1 ausgehende Elektronenmenge: J'_0 .

Diese Vierzahl kehrt bei allen quantitativen Methoden wieder, einerlei, welche äußere Form sie sonst auch besitzen mögen.

Wir beziehen jetzt die in H bei Vakuum bzw. beim Gasdruck p' aufgefundenen Elektronenmengen J bzw. J' auf gleiche Anfangsmengen dadurch, daß wir sie durch die entsprechenden, von der Blende B_1 ausgehenden Mengen J_0 bzw. J'_0 dividieren. Die so vergleichbar gewordenen Intensitätswerte (J/J_0) und (J'/J'_0) setzen wir in Gleichung (1) ein: und erhalten daraus durch eine leichte Umrechnung den WQ zu:

$$Q_{\text{wirk}} = \frac{1}{l \cdot p'} \cdot (\log_{\text{nat}} J/J_0 - \log_{\text{nat}} J'/J'_0). \quad (2)$$

Dieselbe Gleichung gilt bei weiteren Versuchen für andere Drucke mit p'' , p''' , p'''' usw. statt p'

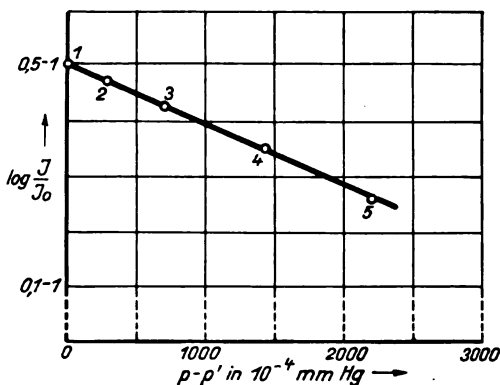


Fig. 3. Druckabhängigkeit des $\log J/J_0$.

und mit $\ln J''/J''_0$, $\ln J'''/J'''_0$, $\ln J''''/J''''_0$ usw. statt $\ln J'/J'_0$. Wie eine einfache Überlegung zeigt, muß dann die Auftragung von $\ln J'/J'_0$, $\ln J''/J''_0$, $\ln J'''/J'''_0$, $\ln J''''/J''''_0$ usw. über $p' - p'$, $p'' - p'$, $p''' - p'$, $p'''' - p'$ eine gerade Linie

ergeben: Fig. 3¹⁾. Diese „Druckgerade“ ist eine gute Kontrolle für einwandfreie WQ -Bestimmung und zeigt im besonderen, daß sich das immer vorhandene Dampfresiduum von Versuch zu Versuch nicht geändert hat. Sie ist jedoch für sich allein als Kriterium einer fehlerfreien Messung nicht hinreichend, wenn ein Fehler eingeht, der innerhalb der Versuchsschwankungen dem Druck proportional ist.

Im folgenden bringen wir eine Beschreibung der einzelnen Methoden; für jede von ihnen wird am Schluß des betreffenden Absatzes eine abgekürzte Bezeichnung in eckigen Klammern gegeben, mit der wir nachher arbeiten wollen, z. B. [Ra].

Magnetische Kreismethoden. Will man mit einer Versuchsanordnung der am Anfang gegebenen Definition des WQ gerecht werden, so müssen auch diejenigen Elektronen aus dem Strahl ausgeschieden werden, die einen Geschwindigkeitsverlust ohne Richtungsänderung erlitten haben. Diese Bedingung wird am einfachsten erfüllt von den Versuchsanordnungen, bei denen der Elektronenstrahl durch ein magnetisches Feld zur Durchlaufung einer definierten Kreisbahn gezwungen wird; denn jede Geschwindigkeitsverminderung führt hier unmittelbar zu einer Ausscheidung aus dem Strahl. Die magnetische Anordnung bietet außerdem zwei weitere Vorteile: erstens wird mit Hilfe des Magnetfeldes aus der breiten Geschwindigkeitsverteilung, die durch die Elektronenquelle bedingt ist, ein schmaler Bereich für die Messung ausgeblendet und zweitens ist die Rückkehr eines Elektrons in den Strahl durch einen zweiten Stoß unwahrscheinlich von zweiter Ordnung, da sowohl die Richtung als auch die Geschwindigkeit mit der der Strahlelektronen übereinstimmen muß. Aus denselben Gründen ist auch das Hineinkommen nicht vom Strahl herrührender Elektronen sehr erschwert. Die magnetischen Kreismethoden sollen deshalb hier zuerst behandelt werden, obgleich sie zeitlich erst nach den Methoden mit geradlinigem Strahlweg entwickelt worden sind.

Die Methode von Brode (Fig. 4) ist zwar nicht die älteste, aber die einfachste Ausführung einer solchen magnetischen Kreismethode. Einige der aus dem Glühdraht G austretenden, auf dem Wege GC radial beschleunigten Elektronen verlassen den Zylinder C durch die Blende B . Ein kleiner Teil von diesen wird dann von dem senkrecht zur Zeichenebene stehenden Magnetfeld auf einem Kreise durch die Blende 1, 2, 3, 4, 5 hindurch in den Käfig H gelenkt („Elektronenstrahl“). Die vier Intensitätswerte sind:

1) Das Beispiel ist einer Arbeit von Ramsauer-Kollath [31] entnommen.

1. Die im Vakuum nach H gelangende Elektronenmenge: J .
2. Die beim Gasdruck p' nach H gelangende Elektronenmenge: J' .
3. Die im Vakuum von B ausgehende Elektronenmenge: J_0 .
4. Die beim Gasdruck p' von B ausgehende Elektronenmenge: J'_0 .

Aus diesen vier Intensitätswerten läßt sich der WQ nach Gleichung (2) leicht berechnen. Wir bezeichnen diese Methode im folgenden mit: [Bro].

Gegen diese Meßmethodik besteht folgendes Bedenken: die Intensitätswerte J und J' von

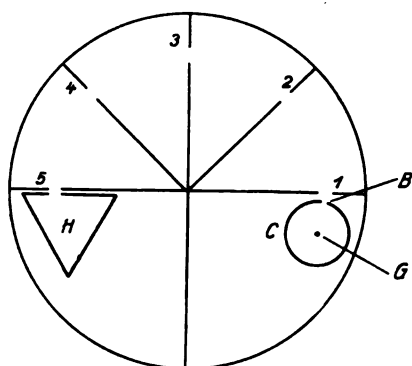


Fig. 4. Magnetische Kreismethode nach R. B. Brode [Bro].

schmalem, durch das Magnetfeld definiertem Geschwindigkeitsbereich werden verglichen mit den Intensitätswerten J_0 und J'_0 von viel breiterem Geschwindigkeitsbereich. Dieser Gedankengang möge an folgendem, willkürlich gewähltem Beispiel erläutert werden: In Fig. 5 möge die Kurve a die Geschwindigkeitsverteilung der von der Blende B ausgehenden Elektronen im Vakuum bedeuten. Wir wollen annehmen, daß diese Geschwindigkeitsverteilung sich bei Gas einlaß ändert, z. B. in der Weise, daß die Kurve sich im ganzen verflacht, der von ihr mit der Abszissenachse gebildete Flächeninhalt aber gleich groß bleibt (Kurve a' in Fig. 5). Aus diesen beiden Geschwindigkeitsverteilungen schneidet das Magnetfeld für die Messung in H eine schmalere Geschwindigkeitsverteilung heraus (Kurve b bzw. b' in Fig. 5). Der Flächeninhalt von b bzw. b' über der Abszissenachse ist dann offenbar der richtige Bezugswert für die im Vakuum bzw. beim Gasdruck p' in H aufgefangene Elektronenmenge. Nach der Meßmethodik von Brode wird aber nicht diese Fläche als Bezugswert genommen, sondern der gesamte Flächeninhalt, den die Kurve a bzw. a' mit der Abszissenachse einschließt: es wird also bei unserem Beispiel auf nicht maßgebende Anfangswerte bezogen. Diese Fehlermöglichkeit wird zwar in der sorg-

fältigen Brodeschen Methodik durch die Kontrolle der „Druckgeraden“ wesentlich eingeschränkt, bleibt aber bestehen, wenn die Formänderung der gesamten Geschwindigkeitsverteilung bei Gaseinlaß soweit proportional zum Druck erfolgt, daß die „Druckgerade“ innerhalb der Versuchsgenauigkeit ihre Form behält¹⁾.

Die Möglichkeit eines solchen Fehlers wird umgangen, wenn die Gesamtintensität an einer

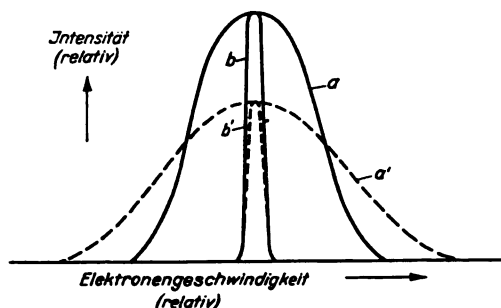


Fig. 5. Geschwindigkeitsverteilungskurven vor (a) und nach (b) magnetischer Homogenisierung.

Stelle gemessen wird, an der ihre Geschwindigkeitsverteilung schon dieselbe Form hat wie die in den Käfig H gelangenden Elektronen. Ramsauer mißt deshalb die Gesamtmenge erst an der Blende 5 der Brodeschen Apparatur, indem er dem Auffangkäfig H einen zweiten Auffangkäfig V voranstellt (Fig. 6): „Elektronenquelle“

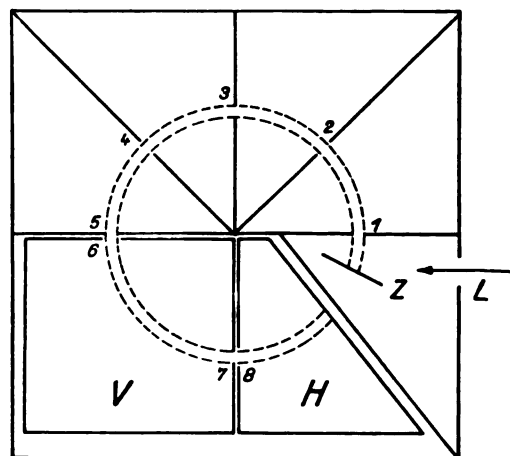


Fig. 6. Magnetische Kreismethode nach C. Ramsauer [Ra].

ist also bei der Kreismethode von Ramsauer die Blende 5. Die zur WQ -Messung notwendigen vier Intensitätswerte sind:

- 1) Die Möglichkeit eines solchen Fehlers war im weitgehenden Maße gegeben bei der Brode-Methode in ihrer ersten Form, wo die in dem Käfig H gelangende Menge direkt auf die Gesamtemission des Glühdrahtes bezogen wurde. Diese Form der Methode wurde dann später von Brode selbst zugunsten der hier beschriebenen verlassen.

1. Die im Vakuum nach H gelangende Elektronenmenge (bei geerdetem Käfig V): J .
2. Die beim Gasdruck p' nach H gelangende Elektronenmenge (bei geerdetem Käfig V): J' .
3. Die im Vakuum von der Blende 5 ausgehende Elektronenmenge (in $V + H$ aufgefangen): J_0 .
4. Die beim Gasdruck p' von der Blende 5 ausgehende Elektronenmenge (in $V + H$ aufgefangen): J'_0 .

Bei dieser Methode besitzen die Verteilungskurven für den Käfig H und für die zusammengeschalteten Käfige $V + H$ dieselbe Form, wie Fig. 7 zeigt¹⁾; irgendeine Formänderung oder

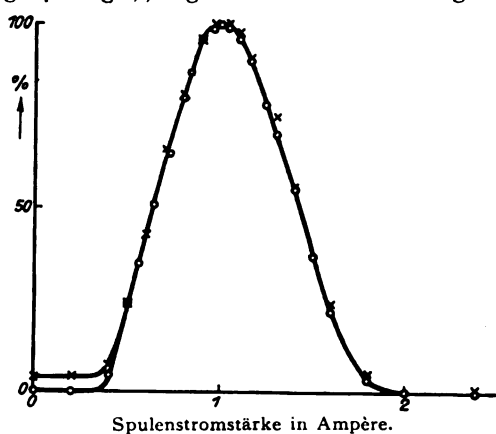


Fig. 7. Magnetische Geschwindigkeitsverteilungskurven.

Beide Käfige zusammen: $V + H$: $\times \times$
 Hinterer Käfig allein: H : $\odot \odot$.

Verschiebung der Gesamtverteilung kann also nicht mehr schaden, da sie sich in gleicher Weise auf beide Messungen auswirkt. Die magnetische Kreismethode in dieser exaktesten, von Ramsauer angegebenen Form mit zwei hintereinander geschalteten Käfigen wurde bei dem größten Teil aller bis jetzt bekannten WQ -Kurven zur Messung benutzt, außer Ramsauer noch von Brüche, Ramsauer-Kollath und Schmieder. Wir bezeichnen diese Methode im folgenden mit: $[Ra]^2)$.

1) Eine so gute Übereinstimmung zwischen den Verteilungskurven der in H bzw. $V + H$ gemessenen Elektronen wird nur dann erreicht, wenn eine der den Elektronenstrahl bestimmenden Blenden beweglich ausgebildet wird. Vgl. C. Ramsauer und R. Kollath, Ann. d. Phys. 4, 541, 1930.

2) Die historisch älteste Kreismethode von Ramsauer, aus der sich die eben beschriebene erst entwickelt hat, benutzte statt der beiden hintereinanderstehenden Käfige zwei nebeneinander angeordnete. Diese Methode ist aber bald zugunsten der obigen verlassen worden; wir erwähnen sie hier nur deswegen, weil die WQ -Anomalien im Argon mit ihr entdeckt wurden und weil einzelne wichtige Punkte in verschiedenen Gasen mit ihr schon frühzeitig festgelegt worden sind. Wir bezeichnen diese Methode im folgenden mit: $[Ra 1.]$

Brüche hat diese Meßmethodik auch zu einfachen qualitativen Messungen benutzt, um einen Kurvenzug möglichst dicht mit Punkten belegen zu können, indem er nur die Elektronenintensitäten bestimmt, die im Vakuum und im Gas in die zusammengeschalteten Käfige gelangen. Er erhält so zunächst einen qualitativen Kurvenverlauf, den er dann durch quantitative, d. h. aus vier Intensitätsmessungen bestimmte Punkte, in größeren Abständen kontrolliert bzw. korrigiert¹⁾.

Methode des longitudinalen Magnetfeldes. Diese Methode von Rusch²⁾ [18] unterscheidet sich von den Kreismethoden allein durch

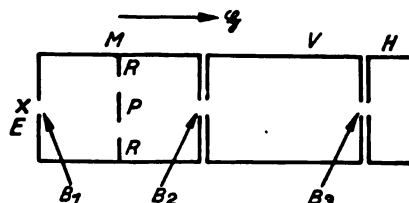


Fig. 8. Methode des longitudinalen Magnetfeldes von M. Rusch [Ru].

andere Art der Strahlaussonderung, Fig. 8 zeigt das Prinzip der longitudinalen Methode: Die von E ausgehenden, unter kleinen Winkeln durch die Blende B_1 in M eintretenden Elektronen werden durch das Magnetfeld H in spiralförmige Bahnen gezwungen. Die Stärke des Magnetfeldes wird zur Elektronengeschwindigkeit passend so gewählt, daß Elektronen von B_1 bis B_2 gerade eine Windung der Spirale zurücklegen. (Höhere Ordnungen werden durch den Ring R und die Scheibe P ausgeblendet.) Bei gleicher Länge des „Monochromators M “ und des ersten Käfigs V sind dann die Blenden B_2 und B_3 „Brennpunkte“ des Elektronenstrahls. Die vier Intensitätsmessungen gehen mit den beiden Käfigen V und H genau so vor sich wie bei der Kreismethode von Ramsauer mit den beiden Käfigen V und H . Die Methode ist als Ergänzung der WQ -Messung nach der Kreismethode begrüßenswert, leider liegen bisher jedoch Ergebnisse mit ihr nur an Argon vor. Wir bezeichnen diese Methode im folgenden mit: $[Ru]$.

Elektrostatische Methoden. Außer den bis jetzt genannten Methoden, bei denen der Elektronenstrahl magnetisch abgelenkt wird, lassen sich auch solche zur WQ -Messung be-

1) Vgl. das Meßbeispiel in Neon. d. A. Fig. 15.

2) Herr Rusch hatte diese Methode ursprünglich dazu ausgebaut, um durch Vergleich der WQ -Werte im transversalen und im longitudinalen Magnetfeld möglicherweise Aufschlüsse über die Richtwirkung von Magnetfeldern auf Moleküle zu erhalten. Die Methode schließt sich eng an eine grundlegende Arbeit von Busch (Phys. ZS. 23, 438, 1922) an.

nutzen, die einen geradlinigen, unabgelenkten Strahl verwenden. Wir nennen diese Methoden zuletzt, weil sie zwar in den Arbeiten von Lenard die Grundlagen für die weitere Entwicklung geliefert haben, in den neueren Arbeiten aber durch die magnetischen Methoden verdrängt worden sind. Sie haben nämlich gegenüber den eben besprochenen zunächst den Nachteil, daß keine so scharf definierte Geschwindigkeit der Strahlenelektronen vorliegt wie bei den magnetischen Methoden¹⁾. Ferner werden bei dieser Anordnung Elektronen, die einen Geschwindigkeitsverlust erlitten haben, aus dem Strahl nicht ausgeschieden, wenn sie annähernd ihre alte Flugrichtung nach dem Stoß beibehalten. Will man diese Methode demnach für die Wirkungsquerschnittsmessung brauchbar machen, so wird man den Meßkäfig so hoch negativ aufladen, daß nur die unbeeinflussten Elektronen, nicht aber solche, die schon einen Teil ihrer Geschwindigkeit verloren haben, zur Messung gelangen können.

Wir müssen also scharf unterscheiden, ob die elektrostatische Methode zur Bestimmung des absorbierenden Querschnitts im alten Lenard'schen Sinne, d. h. ohne Gegenfeld, oder zur Bestimmung des WQ , d. h. mit Gegenfeld benutzt wird. H. F. Mayer [2] hat Messungen des „Absorptionsquerschnitts“ ausgeführt und hat hierbei der Methode eine sehr elegante Differenzform gegeben.

Fig. 9 gibt ein Schema seiner Anordnung: die vom Glühdraht G ausgehenden Elektronen werden auf der Strecke B_1-B_2 auf die ge-

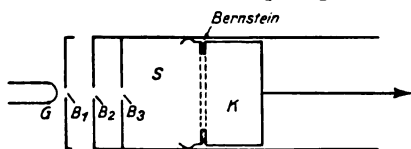


Fig. 9. Methode des geradlinigen Strahls von P. Lenard [L]. (Käfig K verschiebbar.)

wünschte Geschwindigkeit beschleunigt, durchfliegen danach den feldfreien Raum S und werden schließlich im Käfig K aufgefangen. Dieser Käfig K läßt sich von außen her im Raum S verschieben. Die vier Intensitätswerte sind:

1. Die im Vakuum bei der Stellung 1 des Auffangkäfigs in diesen gelangende Elektronenmenge: J_0 .
2. Die beim Gasdruck p' bei derselben Stellung 1 des Auffangkäfigs in diesen gelangende Elektronenmenge: J'_0 .
3. Die im Vakuum bei einer anderen Stellung 2 des Auffangkäfigs in diesen gelangende Elektronenmenge: J .

1) Falls nicht schon vor dem Eintritt in den eigentlichen Meßraum der Strahl elektrostatisch definiert wurde (vgl. H. Löhner, Ann. d. Phys. 6, 50, 1930).

4. Die beim Gasdruck p' bei derselben Stellung 2 des Auffangkäfigs in diesen gelangende Elektronenmenge: J' .

Die in Gleichung (2) S. 987 d. A. einzusetzende Absorptionsstrecke l ist gleich der Größe der Verschiebung des Auffangkäfigs aus der Stellung 1 in die Stellung 2. Genau dieselbe Anordnung (verschiebbarer Auffangkäfig) benutzte Maxwell [17] zur Messung des Absorptionsquerschnitts von Hg -Dampf.

Wirkungsquerschnittsmessungen, d. h. Messungen unter Einschaltung von Gegenfeldern, sind nach dieser Methode durchgeführt worden von Brüche [16] und Jones [26], die statt des einen verschiebbaren Käfigs zwei hintereinander geschaltete V und H wie bei den Kreismethoden verwendeten.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß der ursprünglich von Ramsauer als möglich erwartete größere Unterschied zwischen dem absorbierenden Querschnitt und dem Wirkungsquerschnitt in diesem Geschwindigkeitsbereich nicht zu bestehen scheint. Dies würde darauf hinweisen, daß hier die Einwirkung des Moleküls auf das

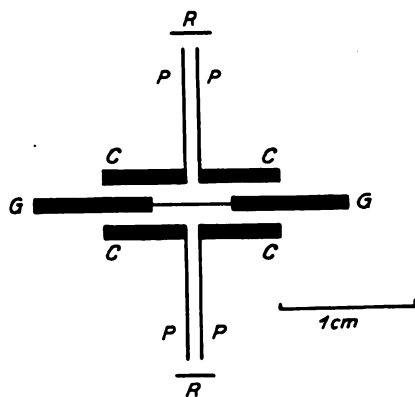


Fig. 10. Methode des geradlinigen Strahls von R. B. Brode [Bro I].

Elektron in der Hauptsache aus Ablenkungen unter größeren Winkeln besteht. — Bei der geringen Verwendung dieser Methode für das gesamte Material wollen wir keine feineren Unterschiede zwischen den einzelnen Ausführungsformen machen; wir bezeichnen daher im folgenden diese Methoden nur allgemein als Lenardmethoden mit: [L].

Will man eine Steigerung der zur WQ -Messung zur Verfügung stehenden Elektronenintensität erreichen, so muß man Anordnungen mit Zylinder- oder Kugelsymmetrie zu Hilfe nehmen. So hat Brode die Methode des geradlinigen Strahls bei zylindersymmetrischer Anordnung zur Messung des WQ der Dämpfe von Zn , Cd , Hg in sehr einfacher Form benutzt: Fig. 10. Die vom Glühdraht G ausgehenden

Elektronen werden auf dem kurzen Wege zum ihn umgebenden Zylinder C auf die gewünschte Geschwindigkeit beschleunigt und ein Teil von ihnen gelangt dann zwischen den beiden Kreislplatten P , die den radialen Strahl geometrisch begrenzen sollen, hindurch bis auf den Auffangkäfig R . Die vier Intensitätswerte sind:

1. Die im Vakuum auf den Ringkäfig R gelangende Elektronenmenge J .

2. Die beim Gasdruck p' auf den Ringkäfig R gelangende Elektronenmenge: J' .

3. Die gesamte den Glühdraht im Vakuum verlassende Elektronenmenge: J_0 .

4. Die gesamte den Glühdraht beim Gasdruck p' verlassende Elektronenmenge: J'_0 .

Diese Methode gab den qualitativen Verlauf des WQ richtig wieder, jedoch stimmte die quantitative Höhe der Kurven und die Reihenfolge der 3 Dämpfe nach der Kurvenhöhe mit späteren Messungen, die von Brode selbst [27, 33] nach seiner eigenen Kreismethode ausgeführt worden sind, nicht überein. Wir bezeichnen diese Methode im folgenden mit: [Bro I].

Eine andere Methode mit geradlinigem Strahlweg, deren Anwendungsgebiet wegen der großen zur Verfügung stehenden Elektronenintensität besonders die kleinsten Elektronengeschwindigkeiten sind, ist die „Lochkugelmethode“ (Fig. 11),

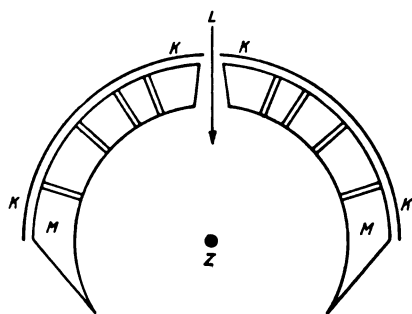


Fig. 11. Lochkugelmethode von M. Rusch [Ru I].

die von Rusch [15] angegeben worden ist. Die Elektronen laufen von einer kleinen Zinkkugel Z , die im Mittelpunkt einer 1 cm starken Messingkugelschale M steht, radial nach allen Seiten aus und gelangen durch eine große Anzahl von dünnen Kanälen auf den um die Kugelschale außen herumgelegten Auffangkäfig K . Zur quantitativen WQ -Messung hätte man, wie es auch ursprünglich beabsichtigt war, zwei hintereinander gesetzte Lochkugeln verwenden müssen. Rusch hat sich jedoch nur mit einer Lochkugel also mit zwei Intensitätsmessungen, begnügt, hat aber das Fehlen der beiden anderen notwendigen Intensitätsmessungen bis zu einem gewissen

Grade in anderer Weise kompensiert (vgl. S. 992 d. A.). Ihm ist es auf diesem Wege unter anderem gelungen, den Wiederanstieg der Argon- und Kryptonkurve nach kleinsten Geschwindigkeiten hin nachzuweisen. Wir bezeichnen diese Methode im folgenden als: [Ru I].

Direkte qualitative Methoden.

Die qualitativen Methoden haben sich als Bestätigung und Ergänzung der quantitativen Messungen als so gut brauchbar erwiesen, daß dieser Bericht eine wesentliche Lücke enthielte, wenn wir sie hier nicht zur Darstellung bringen würden. Sie sind deshalb in Teil II vollständig wiedergegeben, soweit sie in Kurvenform vorliegen

Methode von Akesson. Diese Untersuchung, deren Deutung zunächst zweifelhaft bleiben mußte, ist hier deswegen aufgeführt, weil Akesson [1] schon sehr früh (1916) Andeutungen der Querschnittsanomalien bei einigen Nichtedelgasen gefunden hat. Die von einer Elektronenquelle ausgehenden Elektronen werden zunächst durch Beschleunigung auf die gewünschte Geschwindigkeit gebracht und nach Durchlaufen eines Gasraumes in einem Käfig aufgefangen. Mit steigender Strahlgeschwindigkeit gelangen dann immer mehr Elektronen in den Auffangkäfig. Liegen starke WQ -Anomalien vor, so wird dieser gleichmäßige Anstieg der Intensität mit der Beschleunigung der Elektronen durch zeitweiligen Intensitätsabfall unterbrochen und dadurch mehr oder weniger starke Durchlässigkeiten angedeutet. Man hat jedoch damals seine Meßergebnisse nicht sehr beachtet, weil sie zu wenig beweiskräftig waren. Erwähnt seien an dieser Stelle auch Messungen von Glockler¹⁾, die nach derselben Methode angestellt wurden.

Ferner sollen an dieser Stelle methodisch verwandte Messungen genannt werden von Minkowski und Sponer²⁾ in den Edelgasen und in Zn , Cd , Hg , bei denen aus Raumladungs- und damit Intensitätsänderungen auf WQ -Anomalien geschlossen wurde; ihre Resultate waren jedoch ebenfalls mehrdeutig.

Formänderung von Geschwindigkeitsverteilungskurven bei Gaseinlaß. Ramsauer hatte seine erste Kreismethode mit zwei nebeneinander liegenden Käfigen ([Ra I], vgl. d. A. S. 989 Anm.), bei der noch keine Beschleunigung der Elektronen möglich war, dazu benutzt, um

1) G. Glockler, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 155, 1924.

2) Minkowski und Sponer, ZS. f. Phys. **15**, 399, 1923; H. Sponer, ZS. f. Phys. **18**, 249, 1923; R. Minkowski, ZS. f. Phys. **18**, 258, 1923.

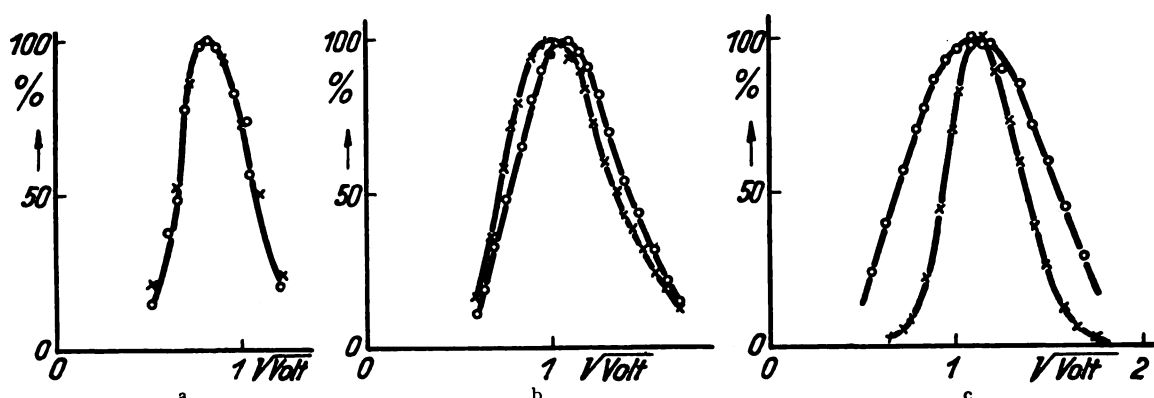


Fig. 12 a—c. Änderung von Geschwindigkeitsverteilungskurven bei Gaseinlaß.
Vakuum: $\circ\circ$; Gas: $\times\times$

für einen kleinen Geschwindigkeitsbereich in der Nähe des quantitativ gemessenen Punktes die Neigung der WQ -Kurve zu verfolgen. Brüche hat dann mit der jetzt gebräuchlichen Anordnung (Fig. 6) für eine ganze Reihe verschiedener Geschwindigkeiten solche Neigungsbestimmungen durchgeführt, um auf diese Weise eine Aussage über den Verlauf der WQ -Kurve in einem größeren Geschwindigkeitsbereich zu erhalten. Bei der Apparatur (Fig. 6) wird zwischen Z und Blende 1 eine gegebene Beschleunigungsspannung angelegt, dann das Magnetfeld vom Wert Null zu immer höheren Werten durch Vergrößerung der Magnetspulenstromstärke variiert, und die zu jedem Magnetfeld gehörende Aufladung des Meßkäfigs bestimmt, die von Null anwachsend ein Maximum überschreitet und dann wieder nach Null abfällt. Man erhält so die „magnetische Geschwindigkeitsverteilungskurve“. Wir messen Lage und Form dieser Verteilungskurve im Vakuum und im Gas. Die Gaskurven werden dann im allgemeinen anders aussehen als die Vakuumkurven, denn erstens kann das Gas einen Einfluß auf den Emissionsvorgang an der Zinkplatte ausüben: „indirekter Gaseinfluß“ und zweitens können Elektronen verschiedener Geschwindigkeit auf dem Wege von der Zinkplatte zum Meßkäfig im Gas verschieden stark absorbiert werden: „direkter Gaseinfluß“. Bei den meisten für diese Untersuchungen in Betracht kommenden Gasen überwiegt, wie der Versuch gezeigt hat, bei lichtelektrischer Elektronenauslösung die zweite Möglichkeit: „der direkte Gaseinfluß“.

Aus der Gegenüberstellung der beiden Kurven können wir jetzt Rückschlüsse auf den Verlauf der $H'Q$ -Kurve ziehen. Wir geben (Fig. 12a—c) drei Fälle als Beispiel, aus denen sich alle anderen vorkommenden leicht ableiten lassen.

a: Vakuum- und Gaskurve sind identisch: der $H'Q$ ist innerhalb der nicht allzu großen Versuchsgenauigkeit dieser Methode konstant,

zeigt also höchstens einen ganz flachen An- oder Abstieg¹⁾.

b: Die Gaskurve ist gegenüber der Vakuumkurve nach kleineren Geschwindigkeiten verschoben: der WQ wächst mit größer werdender Strahlgeschwindigkeit an²⁾.

c: Die Gaskurve ist gegenüber der Vakuumkurve auf beiden Seiten verschmälert: der WQ hat ein Minimum²⁾.

Es sei aber nochmals betont, daß solche Kurven immer auf die Bestätigung durch quantitative Messungen angewiesen sind, daß sie aber mit Vorteil dazu benutzt werden, zunächst einmal eine provisorische Aussage über den allgemeinen Gang der Kurve zu erhalten.

Nach derselben Methode bestimmte Rusch an seiner „Lochkugelapparatur“ zuerst den WQ -Verlauf der Edelgase bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten, wobei die Verteilungskurven aus Gegenspannungskurven entnommen wurden. Hat man keine quantitativen Werte zur Bestätigung der Ergebnisse nach dieser Methode zur Verfügung, so kann man die Resultate nach Rusch dadurch besser fundieren, daß man die Verteilungskurven längs der Voltachse verschiebt und erst nach übereinstimmendem Auswertungsergebnis mehrerer sich überschneidender Kurven für die gleichen Abszissen das Ergebnis als gesichert betrachtet. Voraussetzung dafür ist die sorgfältige Durcharbeitung eines großen Versuchsmaterials.

1) Das Beispiel a wurde entnommen aus der ersten Arbeit von C. Ramsauer [3] (Methode [Ra 1]) und bestätigt deutlich die von Ramsauer-Kollath gefundene praktische Konstanz des $H'Q$ von Wasserstoff in der Umgebung des von Ramsauer 1921 gemessenen quantitativen Punktes.

2) Die Beispiele b und c sind entnommen aus der Arbeit von C. Ramsauer und R. Kollath [31] und geben den Verlauf des $H'Q$ in Neon (b) und das Minimum in Xenon (c) bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten wieder.

Indirekte Methoden.

Im Gegensatz zu allen bisher behandelten quantitativen und qualitativen Methoden zur Messung des Wirkungsquerschnitts steht die indirekte Methode von Townsend. Sie kommt auf einem ganz neuen Wege zu Aussagen über die Geschwindigkeit und über die freie Weglänge der benutzten Elektronen. Das so von Townsend und seinen Schülern gesammelte Versuchsmaterial, welches sich leicht auf die Form unserer Wirkungsquerschnittskurve umrechnen läßt, erstreckt sich auf eine große Anzahl von Gasen und bis zu sehr geringen Elektronengeschwindigkeiten, während es nach oben hin nicht über 3 V Volt hinausreicht.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 13a, b dargestellt, wobei das ganze sehr sorgfältig behandelte experimentelle Detail fortgelassen ist.

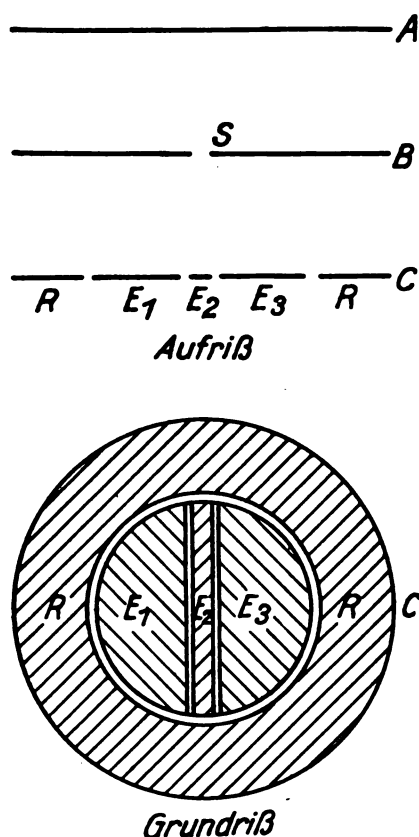


Fig. 13a u. b. Prinzip der Anordnung von Townsend.

Die Apparatur, die sich in einem Gase von beispielsweise 10 mm Hg Druck befindet, besteht in der Hauptsache aus den runden Metallplatten A, B, C, von denen die letztere in einen Schutzring und drei Auffangelektroden zerfällt (vgl. Fig. 13b). An A werden Elektronen lichtelektrisch ausgelöst. Diese Elektronen werden durch

ein elektrisches Feld zwischen A und B nach B getrieben, treten zum Teil in den Schlitz S ein (Längendimension senkrecht zur Zeichenebene) und werden von hier durch ein gleiches zwischen B und C wirkendes Feld weiter abwärts nach Platte C hin getrieben.

Bei dem sich so entwickelnden Gesamtvorgang kommen eine Reihe von Teilvorgängen zur Wirksamkeit; diese Teilvorgänge werden im folgenden zur leichteren Orientierung des Lesers einzeln aufgezählt, ohne daß diese Aufzählung eine prinzipielle Bedeutung beansprucht.

a) Beim Zusammenstoß mit einem Molekül ändert das Elektron seine Richtung; jeder Winkel wird hierbei als gleich wahrscheinlich angenommen.

b) Beim Zusammenstoß mit einem Molekül verliert das Elektron an Geschwindigkeit; über die Art des Geschwindigkeitsverlustes können verschiedene Annahmen gemacht werden, ohne daß Townsend sich für eine bestimmte Annahme entscheidet.

c) Zwischen zwei Zusammenstößen erhält das Elektron einen Geschwindigkeitszuwachs in Richtung des Feldes.

d) Durch c wird eine mittlere Wanderungsgeschwindigkeit in Richtung des Feldes hervorgerufen.

e) Durch c wird ferner eine dauernde Steigerung der absoluten Geschwindigkeit des Elektrons hervorgerufen.

f) Die Geschwindigkeitssteigerung unter e) führt schließlich zu einem Gleichgewichtszustand, in dem sie durch den Geschwindigkeitsverlust unter b kompensiert wird.

Auf diesen Grundlagen wird dann ein mathematisches Gleichungssystem entwickelt, das im allgemeinen für richtig gehalten werden muß, bei dem aber die Frage zu stellen ist, ob tatsächlich die Verteilung der Geschwindigkeiten und die Verteilung der freien Weglängen im einzelnen genügend berücksichtigt ist.

An dem nach C gelangenden Elektronenstrom, dessen Elektronengeschwindigkeiten sich schon vor dem Eintritt in S zur Feldstärke und zum Gasdruck ins Gleichgewicht gesetzt haben, werden für ein bestimmtes Feld und einen bestimmten Gasdruck zwei voneinander unabhängige Messungen ausgeführt:

a) Gemessen wird das Verhältnis der Elektronenmenge n_2 , die auf E_2 gelangt, zu der gesamten Elektronenmenge $n_1 + n_2 + n_3$, die auf $E_1 + E_2 + E_3$ gelangt.

b) Gemessen wird dasjenige magnetische Feld, welches, senkrecht zur Zeichenebene stehend, bewirkt, daß $n_1 + n_2 = n_3$ wird, welches also die Mittelebene des Elektronenstromes um die halbe Breite von E_2 verschiebt.

Aus diesen beiden Meßwerten werden die Werte der freien Weglänge und die Werte der Elektronengeschwindigkeit berechnet, die sich dann leicht auf den Wirkungsquerschnitt und die Geschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$ umrechnen lassen.

Die so erhaltenen Wirkungsquerschnittskurven haben nicht den unmittelbaren quantitativen Wert wie die Ergebnisse der direkten Methoden, da sie ja, abgesehen von allen sonstigen physikalischen und mathematischen Schwierigkeiten, auf der unbewiesenen Voraussetzung einer allseitig gleich wahrscheinlichen Elektronenreflexion am Gasmolekül beruhen. Tatsächlich zeigen sie aber im allgemeinen eine Übereinstimmung mit dem direkt bestimmten Kurvenverlauf, die einerseits die Richtigkeit der Voraussetzungen nachträglich beweist und andererseits der mathematischen Durcharbeitung ein glänzendes Zeugnis ausstellt. In einer typischen Beziehung versagt jedoch die

Methode, sie gibt nämlich das erste Maximum der Wirkungsquerschnittskurven gar nicht oder wesentlich zu niedrig, wie der Vergleich bei Ar , N_2 , CO , CO_2 deutlich zeigt. Dies bedeutet natürlich keine Unrichtigkeit der Messungen, sondern zeigt nur, daß in den betreffenden Geschwindigkeitsbereichen die Voraussetzungen der Rechnung nicht mehr zutreffen.

Bei dieser Sachlage kann man die Ergebnisse der indirekten Methode von Townsend nicht als quantitative Werte ansehen, sie können aber in manchen Fällen mit großem Vorteil zur Entscheidung zwischen zwei sich gegenseitig widersprechenden Kurven herangezogen werden. —

Es folgt in Tabelle I eine übersichtliche Zusammenstellung aller im Vorhergehenden besprochenen Methoden und ihrer abgekürzten Bezeichnungen mit Hinweis auf die Stelle der Besprechung in dieser Arbeit.

Tabelle I.
Zusammenstellung der Methoden zur Messung des WQ .

Methode von:	Kurze Bezeichnung:	Charakterisierung durch:	Besprochen auf Seite	Schema in Figur
Brode	[Bro]	Magn. Kreis, Einkäfig, quant.	987—988	3
Ramsauer	[Ra]	Magn. Kreis, zwei Käfige hintereinander	988—989	4
Ramsauer	[Ra I]	Magn. Kreis, zwei Käfige nebeneinander	989 Anm.	—
Rusch	[Ru]	Longit. Magnetfeld, zwei Käfige hintereinander	989	5
Lenard	[L]	Geradliniger Strahl, ein verschiebbarer Käfig oder zwei Käfige hintereinander	990	6
Brode	[Bro I]	geradliniger Strahl, Zylindersymmetrie, Einkäfig, quant.	990	7
Rusch	[Ru I]	Lochkugelmethode, Kugelsymmetrie, Einkäfig, qual.	991	8
Akesson	—	qual., Einkäfig, Intensitätsänderung durch WQ -Einfluß	991	—
Minkowski-Sponer	—	qual., Raumladungsänderungen durch WQ -Einfluß	991	—
Ramsauer-Brüche	—	Formänderung von Geschwindigkeitsverteilungskurven, qual. Einkäfig.	992	(12 a—c)
Townsend	[To]	indirekt, WQ aus Diffusionsvorgängen berechnet	993—994	13

II. Meßergebnisse nach den verschiedenen Methoden für jedes einzelne Gas.

Vorbemerkungen.

Die Meßergebnisse der oben aufgeführten, zum Teil recht verschiedenen Methoden werden im folgenden für jedes einzelne Gas zusammengestellt. In einer kritischen Besprechung wird dann diejenige Kurvenform herausgearbeitet, die der Verfasser nach dem augenblicklichen Stand des experimentellen Materials als die z. Z. wahrscheinlichste Kurvenform betrachten zu müssen

glaubt. Um nicht nachher öfter wiederholen zu müssen, sei vorher der Standpunkt skizziert, den Verf. den wichtigsten, bei vielen Gasen wiederkehrenden Fragen gegenüber bei dieser Besprechung einnimmt.

Die absolute Kurvenhöhe. Wie die Kurvenzusammenstellungen dieses Teiles II zeigen, unterscheiden sich die Messungen von Ramsauer, Brüche, Normand, Ramsauer-Kollath im allgemeinen in der Weise, daß die Messungen von Brüche und zum Teil auch die von Ramsauer-Kollath einige Prozent tiefer

liegen als die von Ramsauer, während die Messungen von Normand ihrerseits durchschnittlich einige Prozent unter denen von Brüche liegen. Wir lassen dahingestellt, ob diese Unterschiede in der quantitativen Kurvenhöhe durch die geometrischen Bedingungen der verschiedenen für WQ -Messungen benutzten Apparaturen bedingt sind, da wir diese ganze Frage für noch nicht genügend geklärt halten. Weil die Unterschiede nicht allzu groß sind, verfahren wir aus rein praktischen Gründen in der Schlußzusammenstellung folgendermaßen:

a) Alle Kurven, die nur von einem Verfasser bestimmt sind, bringen wir in der Originalhöhe, die der Verfasser selbst als einzige oder wahrscheinlichste angegeben hat. Dies gilt für Kr , X (Ramsauer); Cd , Zn , Ka , Na , Rb , Cs (Brode); NO , H_2O , NH_3 , HCl , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} (Brüche); HCN , C_5H_{12} , C_2H_6O und für die (CH_3) -, $(CH_3)_2$ -, $(CH_3)_3$ -Verbindungen (Schmieder).

b) Bei denjenigen Kurven, die zwar von mehreren Verfassern gemessen worden sind, aber zu einer Gruppe gehören, die vollständig nur von einem Verfasser bestimmt ist, wählen wir die von diesem Verfasser gegebene Höhe, um die Vergleichbarkeit innerhalb der Gruppe aufrechtzuerhalten. Wir geben also die Ar -Kurve in der Höhe von Ramsauer, die Hg -Kurve in der Höhe von Brode, die CH_4 -Kurve in der Höhe von Brüche.

c) Bei den übrigen fünf Gasen (He , Ne , H_2 , N_2 , CO), an deren Festlegung eine ganze Reihe von Beobachtern beteiligt ist, geben wir ein Mittel zwischen den einzelnen Beobachtungen, welches uns nach eingehender Kritik als das richtige erscheint. Dort, wo der Verlauf der WQ -Kurve uns zweifelhaft geblieben ist, deuten wir dieses durch punktieren an.

Qualitative und indirekte Ergebnisse können in dieser Zusammenstellung bei der Wahl der absoluten Höhe der Kurven nicht berücksichtigt werden.

„Feinstruktur“. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Normand [36] wird bei nochmaliger Durchmessung des WQ -Verlaufes in mehreren Gasen eine „Feinstruktur“ gefunden, d. h. Abweichungen vom glatten Kurvenverlauf durch Knicke oder kleine Maxima und Minima. Wir halten eine solche „Feinstruktur“, die ja auch nach Ramsauer-Kollath z. B. in dem Verlauf der CO -Kurve in der Nähe von $1 \sqrt{\text{Volt}}$ durch einen scharfen Knick und im Endverlauf der He -Kurve durch eine Schlangelinie zum Ausdruck kommt, durchaus für möglich¹⁾.

Wir glauben aber, daß zu einer endgültigen Festlegung solcher „Feinstrukturen“ die Anhäufung eines großen Beobachtungsmaterials notwendig ist und sehen sie deshalb nur dort als gesichert an, wo die Messungen mehrerer Autoren sich gegenseitig stützen, wie z. B. in Helium und Kohlenoxyd. Im übrigen bringen wir die Normandschen „Feinstrukturen“ gleichberechtigt neben dem anderweitig festgelegten mittleren Kurvenverlauf, indem wir beide an den betreffenden Stellen punktiert geben.

Indirekte, qualitative und „überholte“ Messungen. — Indirekte Messungen liegen in Kurvenform nur von Townsend und seinen Mitarbeitern vor. Sie sind deshalb von besonderer Bedeutung, weil ihre Ergebnisse auf prinzipiell andersartigem Wege gewonnen worden sind. Aus diesem Grunde ist ihre Übereinstimmung mit den Ergebnissen der direkten Methoden durchaus keine Selbstverständlichkeit, sondern daran gebunden, daß die Voraussetzungen der Rechnungen von Townsend, z. B. die allseitig gleichmäßige Reflexion der Elektronen an Molekülen, tatsächlich vorliegen. Alles in allem liegt in der Sache so, daß die Kurven von Townsend in der Mehrzahl aller Fälle mit den direkt gewonnenen Kurven überraschend gut übereinstimmen, so daß sie in ihrer Gesamtheit auch bei einer sonst zweifelhaften Entscheidung über den Kurvenverlauf mit herangezogen werden können. Auf typische Unterschiede werden wir an einzelnen Stellen noch besonders aufmerksam machen. — An qualitativen Messungen sind nur die Ergebnisse von Rusch nach der Lochkugelmethode bemerkenswert. Rusch selbst hat vor kurzer Zeit die von Ramsauer-Kollath gefundene Lage des Argon-Minimums bei $0,61 \sqrt{\text{Volt}}$, im Gegensatz zu der durch Kontaktpotentiale gefälschten Geschwindigkeitsangabe nach der Lochkugelmethode durch einwandfreie Messungen nach der Longitudinalmethode bestätigt¹⁾. Zur Auswertung der Messungen nach der Lochkugelmethode von Rusch muß noch bemerkt werden, daß die Genauigkeit der Kurven nach ihren beiden Enden hin merklich abfällt. — Zu den von den Verfassern selbst oder ihren Schülern „überholten“ Messungen gehören die Arbeiten von Brüche über den WQ von Wasserstoff und Stickstoff nach der Methode von Lenard, die Brüche selbst später nach der Kreismethode von Ramsauer nachgeprüft und korrigiert hat; ferner sind zum größten Teil als „überholt“ zu betrachten die ersten Messungen von Brode, die schon sehr früh auf die Querschnittsanomalien in den Nichtedeltgasen hinwiesen und kürzlich von Normand nachge-

1) Vgl. auch E. Brüche, Zeitschr. f. Phys. **47**, 114, 1928 besonders S. 123.

1) Vgl. S. 997 dieser Arbeit, Bespr. von Argon.

messen und korrigiert worden sind. Sowohl diese Untersuchungen von Brode als auch die von Brüche geben den qualitativen Kurvenverlauf gut wieder, sollen aber zur quantitativen Festlegung der Kurven in der Schlußzusammenstellung nicht herangezogen werden.

Zur Kurvendarstellung sei noch folgendes bemerkt: Abszisse ist stets die Elektronengeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$, Ordinate der WQ in cm^2/cm^3 bei 1 mm Hg und 0°C^1). Die Abszissen- und Ordinateinteilung schließt nach größeren Geschwindigkeiten mit $17 \sqrt{\text{Volt}}$ ab, da das Hauptinteresse in diesem Zusammenhang nicht über diese Grenze hinausreicht. Nach kleinen Geschwindigkeiten hin sind sie bis zur Untersuchungsgrenze eingezeichnet. Außerdem werden die Ergebnisse nach den Methoden durch die Art der Zeichnung unterschieden, was dem Leser eine Übersicht erleichtern wird:

direkte quantitative Messungen: $\odot \triangle \square$, —
indirekte, qualitative und
überholte Messungen: $\circ \Delta \square$,

Edelgase.

Helium. Fig. 14. Der WQ liegt, wie die Messungen sämtlicher Autoren übereinstimmend ergeben, relativ tief. Die von Ramsauer-Kollath [31] gefundenen kleinen Hebungen und Senkungen unterhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ scheinen nach Normand [36] reell zu sein. Zu der dabei auftretenden Abszissenverschiebung vergleiche man die Besprechung von Argon. — Kurventafel 1²): Oberhalb $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$ das Mittel zwischen

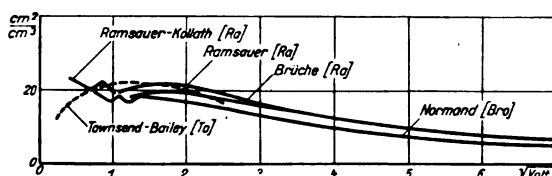


Fig. 14. Sämtliche WQ -Messungen an Helium.

dem Verlauf nach Ramsauer [4] und dem Verlauf nach Normand, wodurch auch dem dazwischen liegenden Verlauf nach Brüche [22] hinreichend Rechnung getragen wird. Unterhalb $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$ die in gleicher Weise von Ramsauer-Kollath

1) Die Messungen von Brode, Rusch, Townsend, die z. T. nicht auf 0°C bezogen sind, wurden entsprechend reduziert.

2) Am Schluß der Einzelbesprechung eines jeden Gases wird angegeben, welcher Kurvenverlauf für die Schlußzusammenstellung in der Kurventafel auf S. 1002–1003 gewählt worden ist. Die Zahl hinter dem Wort „Kurventafel“ gibt die Nummer des Bildes in der Kurventafel an, in welchem der WQ -Verlauf des gerade besprochenen Gases zu finden ist.

und Normand gefundene „Feinstruktur“, aber mit der Voltlage von Ramsauer-Kollath; die verbleibende Unsicherheit ist punktiert angedeutet.

Neon. Fig. 15. Für die Neon-Kurve sind als einmaliges Beispiel die Originalpunkte aller Messungen gegeben, damit sich der Leser ein Bild von der Belegung solcher Kurven durch Meßwerte machen kann. Abgesehen von einem herausgefallenen Punkt von Ramsauer [4] und der „Stufenstruktur“ von Normand [36] herrscht gute Übereinstimmung. — Kurventafel 1: Ein

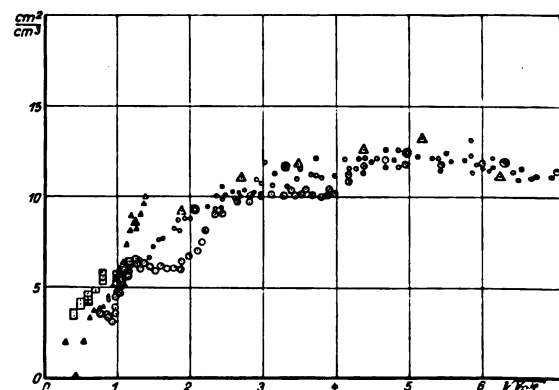


Fig. 15. Sämtliche WQ -Messungen an Neon.

Ramsauer [Ra]: Δ
Brüche [Ra]: $\circ$
Ramsauer-Kollath [Ra]: $\square$
Normand [Bro]: $\odot$
Rusch [Ru I]: Δ

mittlerer Verlauf unter gleichzeitiger Einzeichnung der „Feinstruktur“ von Normand. Die Berücksichtigung der drei letzten Punkte nach Rusch [15] (vgl. Vorbemerkung S. 995) hält Verf. nicht für berechtigt.

Argon. Fig. 16. Argon ist das am meisten untersuchte Gas, da einerseits an ihm die WQ -Anomalien von Ramsauer [3] entdeckt wurden und andererseits der Verlauf des WQ eine sehr charakteristische Form hat (Höhenverhältnis Minimum zu Maximum wie 1 : 160!). Während über den Kurvenverlauf oberhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ Übereinstimmung besteht, stehen die Angaben über die Voltlage des Minimums in der Arbeit von Ramsauer-Kollath [31] ($0,6_1 \sqrt{\text{Volt}}$) und in der Untersuchung von Townsend-Bailey [7] ($0,6_2 \sqrt{\text{Volt}}$) im Widerspruch zu der Angabe von Normand [36] ($0,8 \sqrt{\text{Volt}}$). Der Wert von Townsend-Bailey kann in diesem Zusammenhang nicht zwischen den beiden direkt gefundenen Werten entscheiden wegen der Indirektheit der Methode und wegen der außerordentlichen Flachheit des Kurvenverlaufes. Normand glaubte die Frage zu seinen Gunsten durch Anführung des Wertes von Rusch [15] ent-

scheiden zu können. Es muß jedoch von vornherein hervorgehoben werden, daß die Lochkugelmethode in der damals benutzten Form keine Garantie gegen Kontaktpotentialdifferenzen von einigen Zehntel Volt bietet. Tatsächlich hat sich Rusch selbst durch Messungen nach seiner Longitudinalmethode, bei der Kontaktpotentialfehler durch die gegenseitige Kontrolle magnetischer und elektrostatischer Geschwindigkeitsbestimmung ausgeschaltet waren, davon überzeugt, daß das Minimum bei 0,4 Volt, d. h. bei 0,63 $\sqrt{\text{Volt}}$ liegt. Dieses Resultat wurde von Herrn Rusch auf der Gautagung der D. Phys. Ges. Gauverein Niedersachsen in Braunschweig Februar 1930 mitgeteilt [39]. Er hatte die Freundlichkeit, es mir vor der endgültigen Veröffentlichung für diesen Bericht zur Verfügung zu stellen¹⁾. Damit dürfte der Minimumwert von 0,62 $\sqrt{\text{Volt}}$ wohl der richtige sein. — Kurventafel 2: Mit Rücksicht auf die Vergleichbarkeit mit Krypton und Xenon in Form und Höhe die Kurve von Ramsauer mit der Fortsetzung von

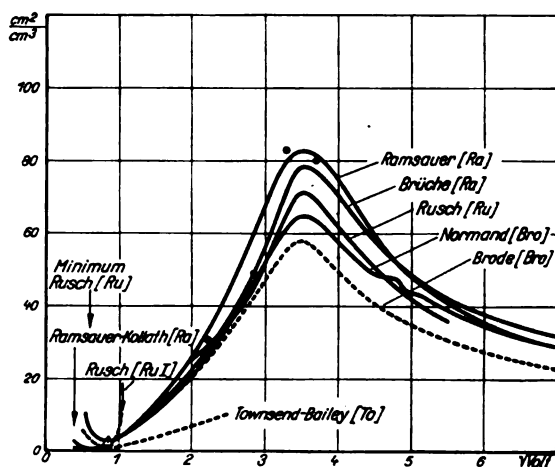


Fig. 16. Sämtliche WQ-Messungen an Argon.

Ramsauer [Ra I]: Δ
Beuthe [Ra]: $\odot$.

Ramsauer-Kollath unter gleichzeitiger Einzeichnung der „Feinstruktur“ nach Normand in der Nähe von 5 $\sqrt{\text{Volt}}$.

Krypton, Xenon (vgl. die Kurventafel 2). Es liegen nur Messungen von Ramsauer [8] im Bereich von 1—7 $\sqrt{\text{Volt}}$ und von Ramsauer-Kollath [31] im Bereich von 0,4—1 $\sqrt{\text{Volt}}$ vor, die sich gut aneinander anschließen. — Kurventafel 2: Kurvenverlauf oberhalb 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ nach Ramsauer, unterhalb 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ nach Ramsauer-Kollath.

1) Die Messungen selbst wurden von einem seiner Schüler, Herrn Gaertner ausgeführt.

Elementargase.

Wasserstoff, Fig. 17. Da die Kurve Brüche I [16] von der Kurve Brüche II [20] „überholt“ ist, und da das gleiche für die Brode'sche Kurve [12] gegenüber der von Normand [36] gilt, so bleiben nur zwei quantitative Kurven übrig. Oberhalb 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ besteht, abgesehen von der „Feinstruktur“, befriedigende Übereinstimmung zwischen diesen beiden Kurven, unterhalb 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ dagegen weichen sie stark voneinander

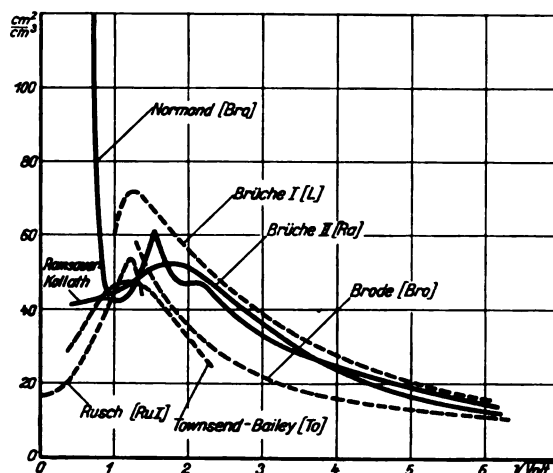


Fig. 17. Sämtliche WQ-Messungen an Wasserstoff.

Ramsauer [Ra I]: Δ .

ab. Die qualitativen Kurven von Rusch [15] und die indirekten von Townsend [5, 10] bestätigen beide den Abstieg von Ramsauer-Kollath [37]. — Kurventafel 3: Oberhalb 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ ein mittlerer Verlauf zwischen Brüche II und Normand unter gleichzeitiger Einzeichnung der Normandschen „Feinstruktur“, unterhalb 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ Fortsetzung nach Ramsauer-Kollath, wobei die quantitative Unsicherheit durch Punktierung angedeutet wird.

Stickstoff, Fig. 18. Die Sachlage ist ähnlich wie bei Wasserstoff, es bleiben an quantitativen Kurven nur übrig Brüche II [20] mit der Fortsetzung Ramsauer-Kollath [37] und Normand [36]. Oberhalb 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ stimmen die Kurven soweit überein, daß man ohne Bedenken einen mittleren Verlauf zwischen beiden geben kann, unterhalb 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ sind Widersprüche vorhanden. Wir glauben ebenfalls wie bei Wasserstoff zugunsten der Ramsauer-Kollath-Kurve entscheiden zu müssen, da auch Townsend [5] den Abstieg zeigt und da Ramsauer in seiner ersten Arbeit [3] bereits gefunden hatte, daß in der Umgebung seines quantitativ gemessenen Punktes „Stickstoff in seinem Ver-

halten zwischen Wasserstoff und Argon steht“. Wir messen dieser Tatsache deswegen selbständige Bedeutung zu, da die Methode eine andere war [Ra I], wie die von Ramsauer-Kollath in ihrer späteren Arbeit benutzte [Ra]. — Kurventafel 4: Oberhalb $1\sqrt{\text{Volt}}$ ein mittlerer Verlauf zwischen Brüche II und Normand unter

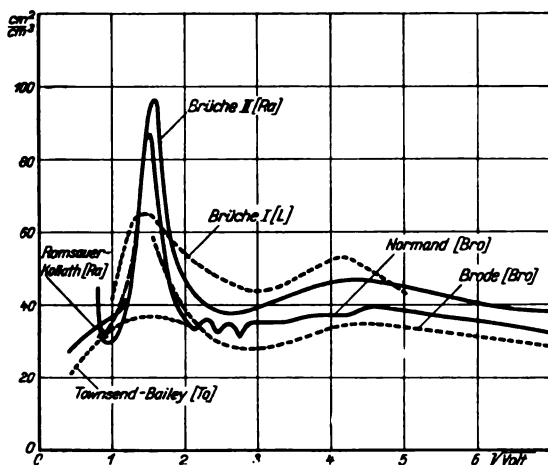


Fig. 18. Sämtliche WQ -Messungen an Stickstoff.

Ramsauer [Ra I]: $\Delta \Delta$.

gleichzeitiger Einzeichnung der „Feinstruktur“ bei $2,5\sqrt{\text{Volt}}$ und unterhalb $1\sqrt{\text{Volt}}$ eine um 10 Proz. herabgesetzte Fortsetzung nach Ramsauer-Kollath.

Sauerstoff. Fig. 19. Es liegen quantitative Ergebnisse nur von Brüche [21] oberhalb und von Ramsauer-Kollath [37] unterhalb $1\sqrt{\text{Volt}}$ vor, wobei der Anschluß beider Kurvenzüge befriedigend ist, da das letzte Ende der Brücheschen Kurve von ihm selbst nur als qualitativ bezeichnet wird. — Kurventafel 4: Oberhalb $1\sqrt{\text{Volt}}$ nach Brüche, unterhalb $1\sqrt{\text{Volt}}$ nach Ramsauer-Kollath.

Besonders hervorgehoben sei, daß auch die Untersuchungen von Townsend [5] und

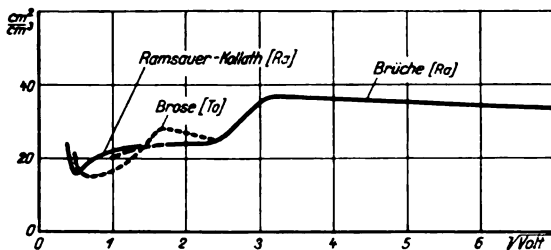


Fig. 19. Sämtliche WQ -Messungen an Sauerstoff.

Brose [14] den Anstieg bei kleinen Geschwindigkeiten richtig wiedergeben.

Alkalimetalle.

Die Untersuchung des WQ der Dämpfe von Na , Ka , Rb , Cs ist allein von Brode [28] durchgeführt worden (vgl. die Kurventafel 5). Der WQ wächst mit kleiner werdender Geschwindigkeit stark an, unterbrochen durch kleine Absätze und ein spitzes Maximum, das dem übrigen Kurvenverlauf aufgeprägt ist. Sehr bemerkenswert ist an den Alkalidämpfen die außergewöhnliche Größe des WQ (in der Kurventafel Maßstab $1/10$ verkleinert!), die durch den Vergleich mit der Argonkurve im gleichen Maßstab in Fig. 20 veranschaulicht wird (Argon und Kalium stehen im periodischen System nebeneinander!) und ferner die Reihenfolge nach der Höhe der Maxima $Na-Rb-Ka-Cs$, die nicht dem periodischen System

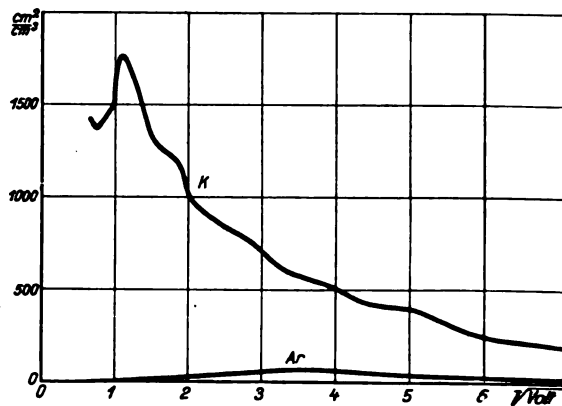


Fig. 20. Wirkungsquerschnitt von Argon und Kalium im gleichen Maßstab.

entspricht. — Kurventafel 5: Kurven in Form und Höhe nach der Originalarbeit von Brode, wobei die wiedergegebene „Feinstruktur“ im einzelnen noch durch mehr Messungen bestätigt werden müßte.

Zink, Kadmium, Quecksilber.

(Betreffs Cd und Zn vgl. die Kurventafel 6, betreffs Hg Fig. 21.)

Der Verlauf des WQ in Zink, Kadmium und Quecksilber ist qualitativ derselbe wie bei den Alkalidämpfen: Anstieg des WQ beim Übergang zu immer kleineren Elektronengeschwindigkeiten, unterbrochen durch Absätze; das Maximum der Alkaligruppe bei kleinsten Geschwindigkeiten ist dagegen nicht vorhanden. Zink und Kadmium wurden allein von Brode [13, 33]. Quecksilber von einer ganzen Reihe von Forschern untersucht [13, 17, 25, 26, 27].

Quecksilber. Fig. 21. Oberhalb $1,75\sqrt{\text{Volt}}$ geben die verschiedenen Methoden gut übereinstimmende Werte, bei kleinen Geschwindigkeiten fallen zwei Punkte von Beuthe [25] völlig heraus. Wir halten bei dem überwiegenden Gegenmaterial

die Lage dieser Punkte nicht für reell. Aus den übrigen Punkten könnte man an sich einen mittleren Verlauf berechnen, wir ziehen es aber der Vergleichbarkeit mit Cd , Zn wegen (vgl. S. 995) vor, die letzten Kurven von Brode [33] zu

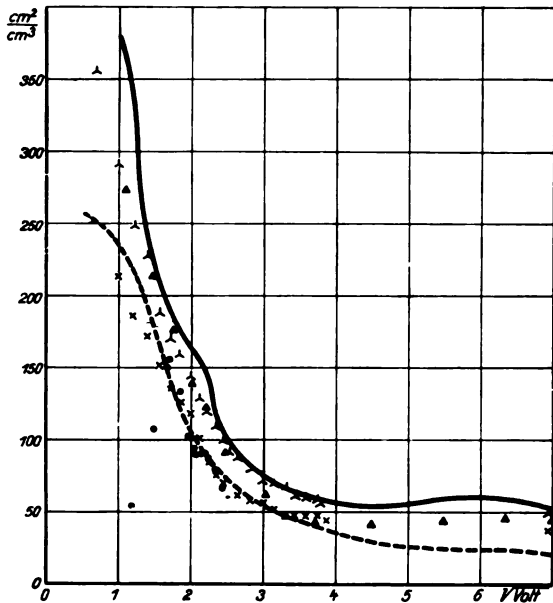


Fig. 21. Sämtliche WQ-Messungen an Quecksilber.

Beuthe [Ra]: $\circ \circ$
 Jones [L]: $\times \times$
 Jones [Bro]: $\Delta \Delta$
 Maxwell [L]: $\Delta \Delta$
 Brode [Bro]: $---$
 Brode [Bro]: $---$

geben. — Kurventafel 6: Die Kurven von Zn , Cd , Hg in der Originalhöhe der letzten Arbeit von Brode.

C-O-Verbindungen.

Kohlenoxyd. Fig. 22. Die Kurve von Brode [12] ist durch die Messungen von Normand [36] als „überholt“ zu betrachten. Für die quantitative Festlegung bleiben demnach noch die Kurven von Brüche [21] mit einer gut anschließenden Fortsetzung von Ramsauer-Kollath [37] und die Kurve von Normand. Oberhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ haben wir ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Brüche und Normand, unterhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ ist die Tendenz der beiden Kurvenzüge die gleiche, wobei wir den letzten kleinen Anstieg bei Normand im Hinblick auf den Verlauf der Kurve von Stickstoff und auf ähnliche Erscheinungen beim Wasserstoff nicht berücksichtigen. Insbesondere ist der Knick bei $1 \sqrt{\text{Volt}}$ reell, da er bei beiden Kurven vorkommt und auch nach der Townsend-Methode [9] wenn auch etwas verschoben, angedeutet ist. — Kurventafel 7: Oberhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ Mittelwert zwischen Normand und

Brüche unter gleichzeitiger Einzeichnung der „Feinstruktur“ bei $2,7 \sqrt{\text{Volt}}$, unterhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$

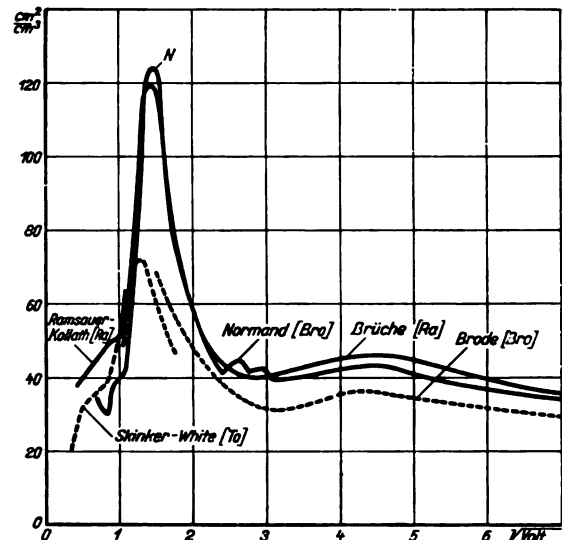


Fig. 22. Sämtliche WQ-Messungen an Kohlenoxyd.

mittlerer Wert zwischen Ramsauer-Kollath einerseits und Normand andererseits.

Kohlensäure. Fig. 23. Direkte quantitative Messungen liegen nur vor von Brüche [21] oberhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$, von Ramsauer-Kollath [37] unterhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ und einige Einzelpunkte von Ramsauer [23] in der Nähe von $1 \sqrt{\text{Volt}}$. Die

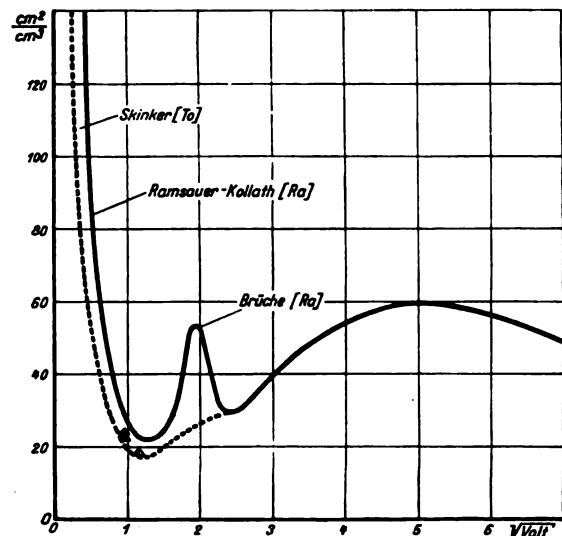


Fig. 23. Sämtliche WQ-Messungen an Kohlensäure.
 Ramsauer [Ra]: $\Delta \Delta$.

Kurven von Brüche und Ramsauer-Kollath schließen sich ungewöhnlich gut aneinander an. Die Tendenz des Verlaufes wird durch die etwas zu tief liegenden Ramsauer-Punkte ebenfalls be-

stätigt. Die indirekten Werte von Skinker [6] geben den Anstieg unterhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ sehr gut wieder, nicht aber das Maximum bei $2 \sqrt{\text{Volt}}$. — Kurventafel 7: Kurvenverlauf nach Brüche und Ramsauer-Kollath.

N-O-Verbindungen.

Stickoxyd. Fig. 24. An direkten Messungen liegt nur die Kurve von Brüche [21] vor, die unterhalb $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$ nur noch qualitativen Charakter hat. Unterhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ haben Skinker-White [9] ein steiles Maximum nach [70] gefunden. Der Anschluß der beiden Kurven aneinander läßt sich ohne Widerspruch durchführen. — Kurven-

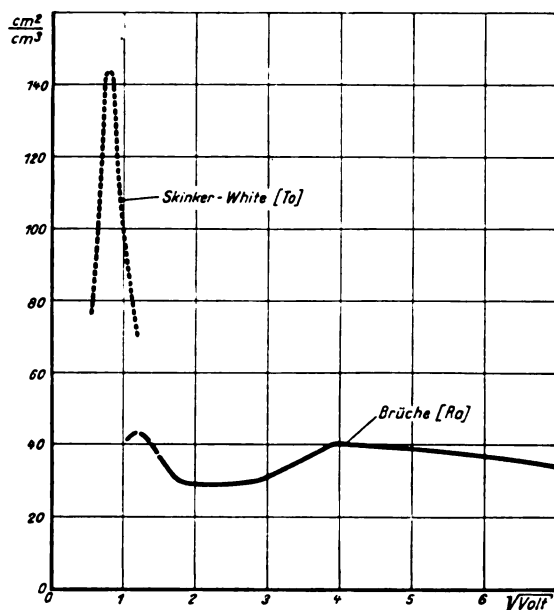


Fig. 24. Sämtliche WQ -Messungen an Stickoxyd.

tafel 8: Verlauf oberhalb $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$ nach Brüche, unterhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ punktiert nach Skinker-White.

Stickoxydul. (Vgl. Kurventafel 8.) Es liegen nur Messungen von Brüche [21] im Bereich von $1-7 \sqrt{\text{Volt}}$ und von Ramsauer-Kollath¹⁾ [38] im Bereich von $0,4-1 \sqrt{\text{Volt}}$ vor, die sich gut aneinander anschließen. — Kurventafel 8: Verlauf nach Brüche und Ramsauer-Kollath.

Verschiedene H-Verbindungen.

Salzsäure, Wasser, Ammoniak. Fig. 25. Es liegen WQ -Bestimmungen vor von Brüche zwischen 1 und $7 \sqrt{\text{Volt}}$ für H_2O und NH_3 [29], zwischen 2 und $5,5 \sqrt{\text{Volt}}$ für HCl [19]; ferner

1) Den Ann. d. Phys. zum Druck eingereicht.

Messungen in allen drei Dämpfen von Bailey-Duncanson [32] nach [70], die alle unterhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ starken WQ -Anstieg ergeben. Die HCl -Kurve wurde von Brüche nicht wie die H_2O - und die NH_3 -Kurve mit der magnetischen Kreisapparatur von Ramsauer aufgenommen, sondern nach der Methode von Lenard mit zwei hintereinander geschalteten Käfigen. Schon dadurch sind, wie sich in Wasserstoff und Stickstoff gezeigt hat, quantitative Unterschiede bedingt, die durch die aggressiven Eigenschaften dieses Gases noch verstärkt werden. Wir halten

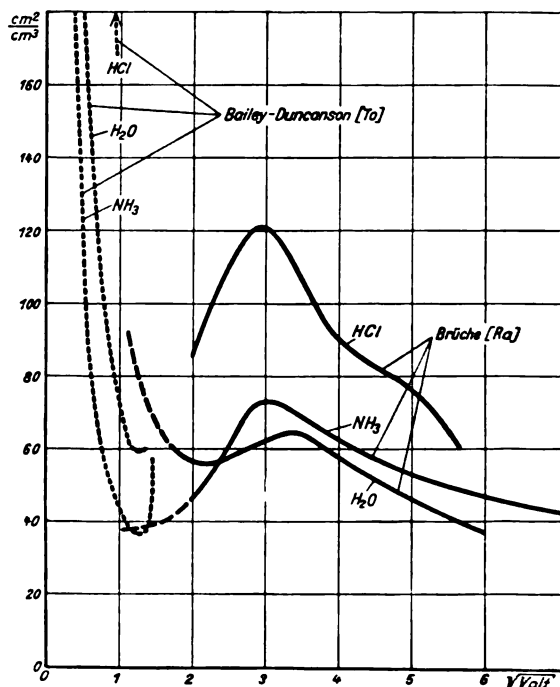


Fig. 25. Sämtliche WQ -Messungen an Salzsäure, Wasser, Ammoniak.

deshalb, was Brüche auch selbst in der Originalarbeit betont hat, zwar den Charakter der HCl -Kurve für richtig, die quantitative Höhe aber nicht für gesichert. Bei HCl bleibt zwischen dem Kurvenverlauf von Brüche und dem von Bailey-Duncanson ein größerer leerer Zwischenraum, über den sich nichts aussagen läßt, bei H_2O und NH_3 lassen sich die Kurven nach [70] ohne allzu großen Zwang als Fortsetzung der Brücheschen Kurven auffassen. — Kurventafel 9: Verlauf nach Brüche mit punktiert angelegter Fortsetzung nach Bailey-Duncanson bei kleinsten Geschwindigkeiten.

Äthylen. (C_2H_4) Fig. 26. Die direkten Messungen von Brüche [30] zwischen 1 und $7 \sqrt{\text{Volt}}$ werden bestätigt und erweitert durch die indirekten von Bannion-Brose [24] nach der Townsend-

Methode im Bereich von $0,3-2 \sqrt{\text{Volt}}$. — Kurventafel 10: Die Kurve von Brüche mit punktierter Fortsetzung nach Bannon-Brose.

Azethylen (C_2H_2), Blausäure (HCN). (Vgl. Kurventafel 10) Die C_2H_2 -Kurve wurde nur von

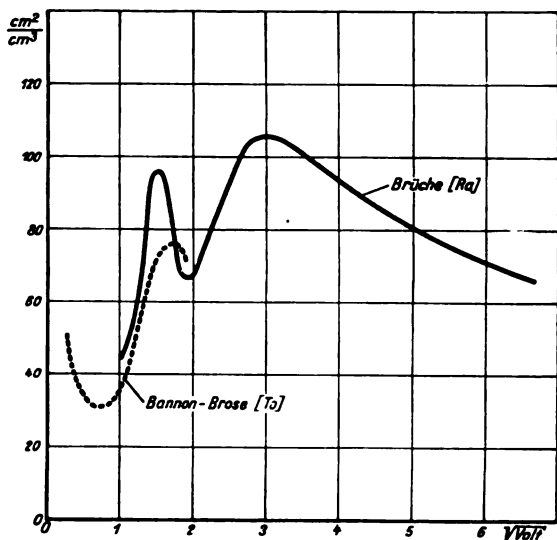


Fig. 26. Sämtliche WQ -Messungen an Äthylen.

Brüche [30], die HCN -Kurve nur von Schmieder¹⁾ [40] nach der gleichen Methode gemessen. — Kurventafel 10: Verlauf nach den Originalarbeiten von Brüche und Schmieder.

Paraffin-Reihe²⁾.

Methan. Fig. 27. Es liegen nur quantitative Messungen vor. Die eine Kurve stammt aus

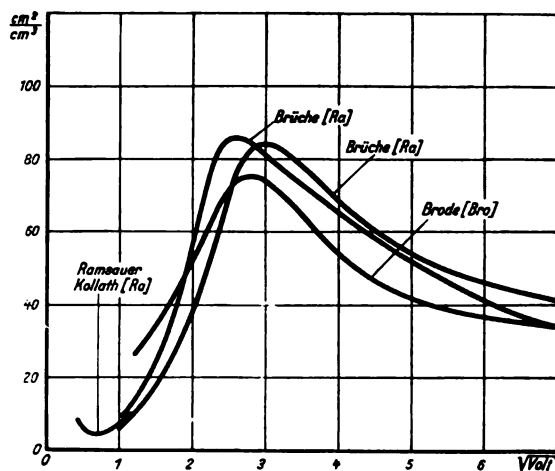


Fig. 27. Sämtliche WQ -Messungen an Methan.

einer sehr frühen Arbeit von Brode [12], der das Verdienst hat, als erster den starken Wieder-

1) Vgl. S. 985 Anm. 2.

2) Die Auswahl aller noch folgenden Gase für die WQ -Untersuchung geschah nach rein chemischen Gesichtspunkten.

abfall der WQ -Kurve nach kleinen Geschwindigkeiten hin auch für ein Nichtedelgas nachgewiesen zu haben. Außerdem liegen zwei Kurven von Brüche [21, 34] vor, die voneinander abweichende Maximumlage zeigen, ohne daß Brüche selbst sich für die eine von beiden entscheiden will; endlich ein Kurvenstück von Ramsauer-Kollath [37], das sich gut an die beiden Brücheschen Kurven anschließt. Wir messen an sich der Brodeschen Kurve die gleiche Bedeutung bei wie den beiden Brücheschen Kurven, entscheiden uns aber für den Kurvenverlauf nach Brüche aus dem schon S. 995 d. A. angegebenen Grunde: Wahrung der Vergleichbarkeit mit den übrigen Gasen der Paraffin-Reihe. — Kurventafel 11: Oberhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ Mittelwert der beiden Kurven nach Brüche, unterhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ Verlauf nach Ramsauer-Kollath.

Äthan (C_2H_6), Propan (C_3H_8), Butan (C_4H_{10}) (vgl. Kurventafel 11). Alle Gase sind nur von Brüche gemessen worden. Von $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$ abwärts halten wir den WQ -Verlauf bei Äthan und Propan, der von Brüche bei diesen kleinen Geschwindigkeiten lediglich durch Einkäfigmessungen belegt wurde, nicht mehr für quantitativ gesichert, während bei Butan einige quantitative Zweikäfigmessungen bei $1 \sqrt{\text{Volt}}$ und darunter vorliegen aus einer zweiten Arbeit [35]). — Kurventafel 11: Verlauf nach der Originalarbeit von Brüche [34].

Isomere von Butan, Pentan, Äthylalkohol. (Vgl. Kurventafel 12, 13.)

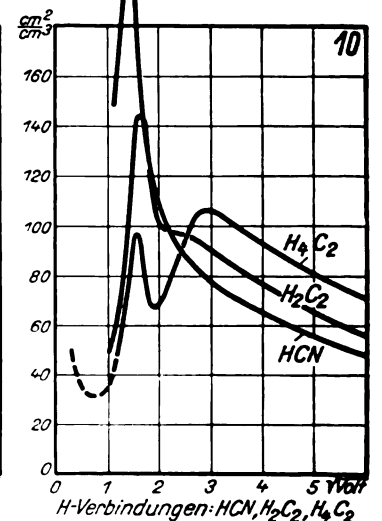
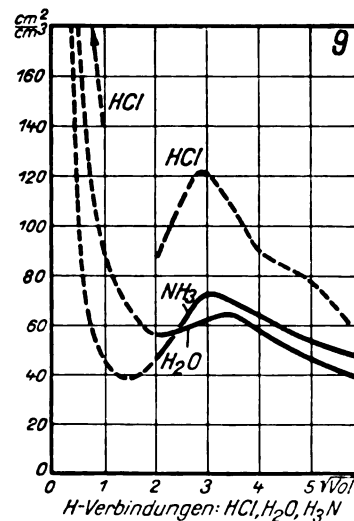
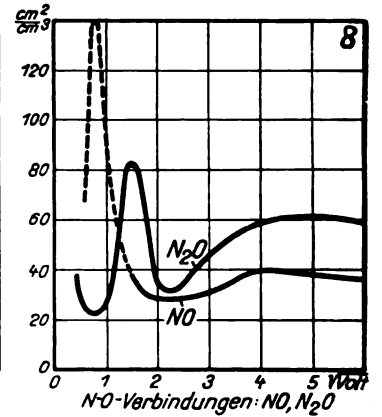
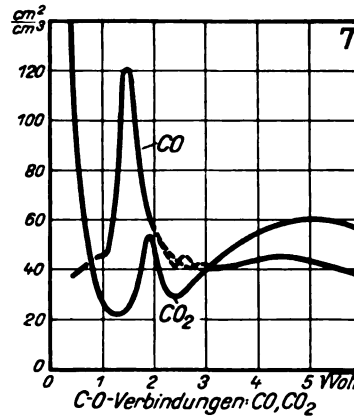
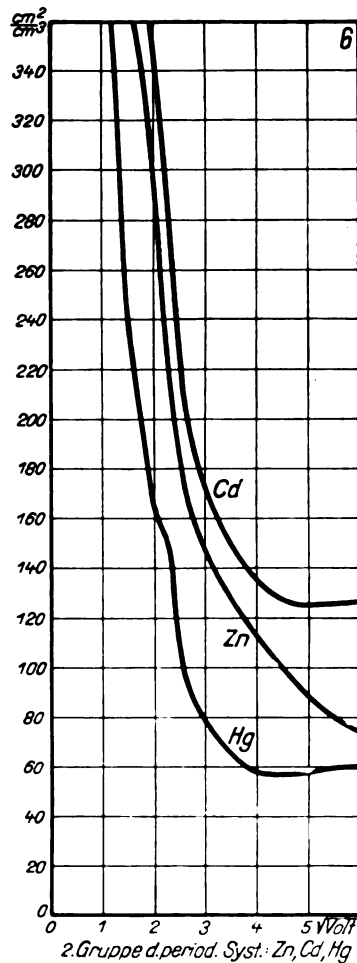
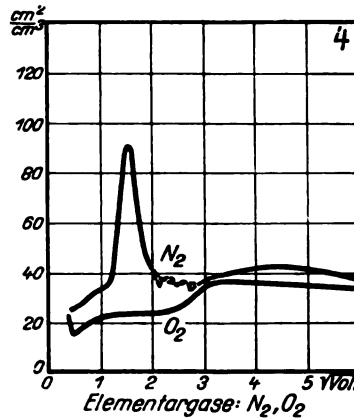
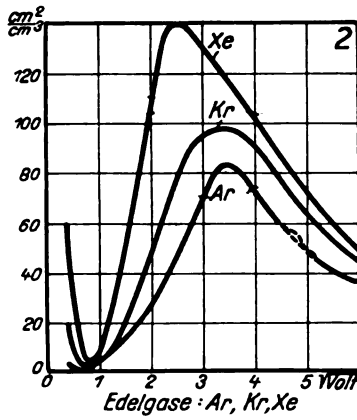
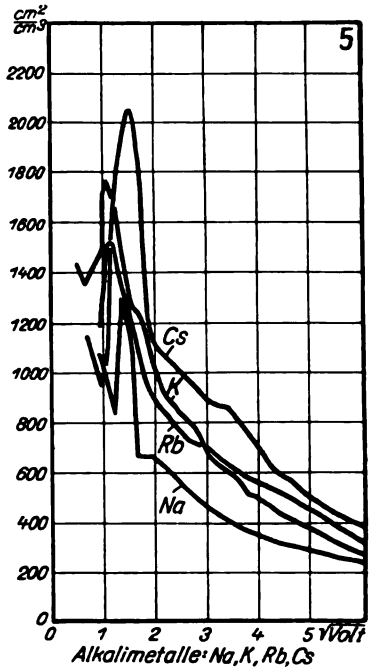
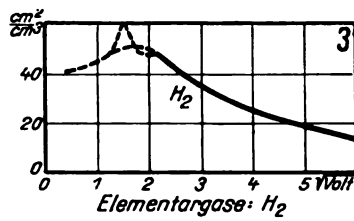
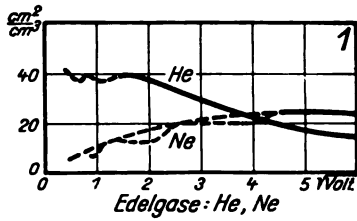
Die Unterschiede im Aufbau der Isomere kommen in den WQ -Kurven nur bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten gut meßbar zum Ausdruck. Die Isomere von Butan wurden allein von Brüche [35], die beiden anderen Gruppen allein von Schmieder [40] gemessen. — Kurventafel 12, 13: Verlauf nach den Originalarbeiten von Brüche und Schmieder.

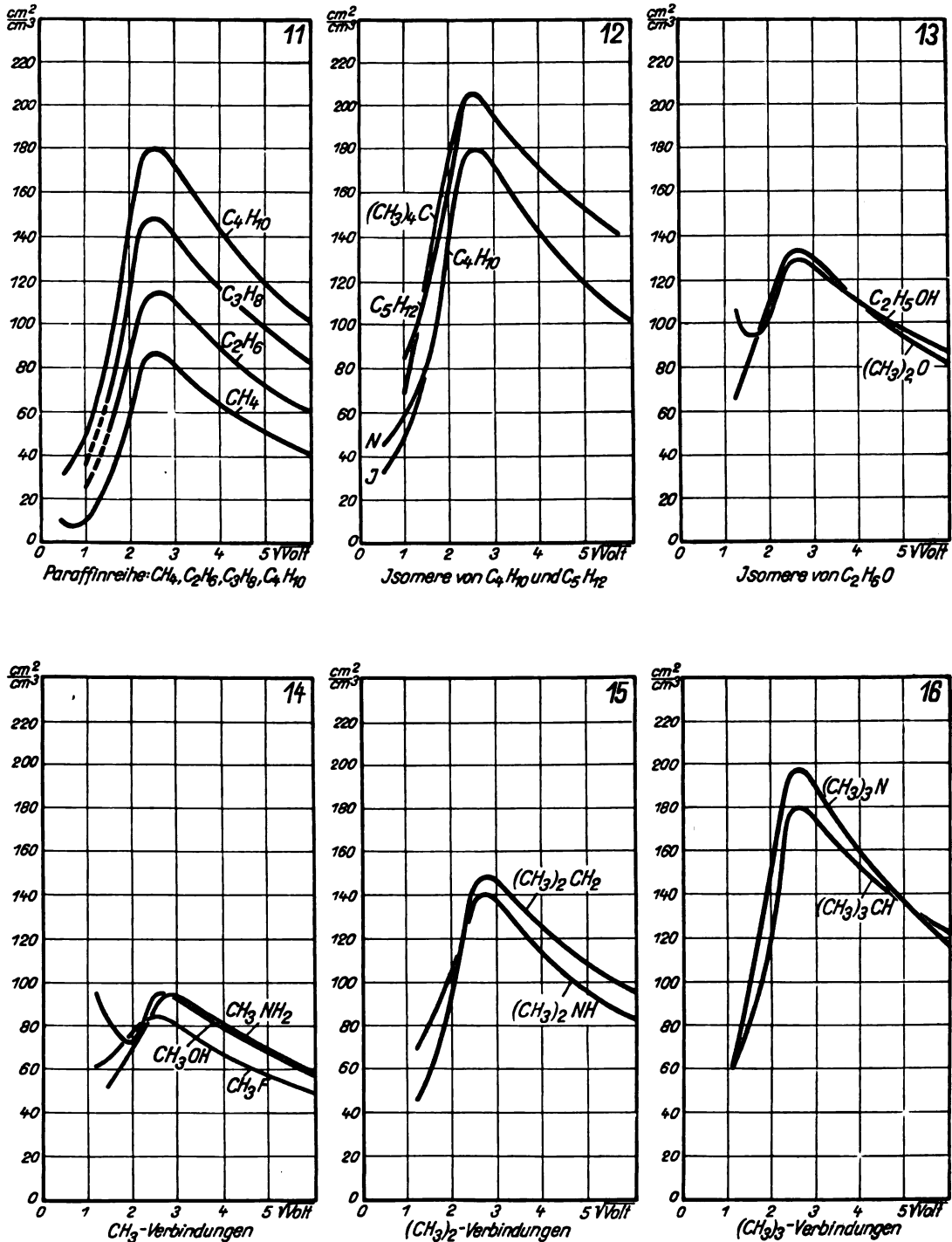
(CH_3)-, (CH_3)₂-, (CH_3)₃-Verbindungen.

Der WQ aller hier vorliegenden Gase wurde allein von Schmieder [40] untersucht. Über die wichtigen Ergebnisse der Arbeit von Schmieder in chemischer Beziehung vergleiche man seine Arbeit in der ZS. f. Elektrochemie. — Kurventafel 14—16: Kurvenverlauf nach der Originalarbeit von Schmieder.

Anhang.

Es soll hier zum Schluß noch auf eine Schwierigkeit eingegangen werden, die in der Meßmethodik liegt, deren Tragweite aber meist überschätzt wird. Nach der Definition des Wirkungsquer-





Teil III: Kurventafel.

Der Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen als Funktion der Elektronengeschwindigkeit.

— gesicherter Verlauf; - - - - - nicht genügend gesichert.

schnitts müßten die Blenden der Meßanordnung (z. B. Fig. 6) unendlich klein sein. Die Frage ist nun die, wie weit die Meßergebnisse durch die endliche Ausdehnung der Blenden beeinflusst werden¹⁾.

Der Einfluß der Blendengröße ist verschieden je nach der Art der Wirkungen, welche das Molekül auf das Elektron ausübt. Wir wollen hier nur die Ablenkungen besprechen, da die Geschwindigkeitsverluste bei den magnetischen Anordnungen ganz ähnlich wie die eigentlichen Ablenkungen wirken. Wir betrachten zwei Fälle: die Ablenkungen sind in allen Richtungen gleich wahrscheinlich (I) —, die Ablenkungen drängen sich nach der Flugrichtung der Elektronen näher zusammen als in den übrigen Richtungen (II).

Bei der Einkäfigmethode gelangen einerseits zu viel Elektronen in den Auffangkäfig, nämlich alle Elektronen, deren Ablenkung zu gering ist, andererseits aber zu wenige, indem ein Teil nach rückwärts reflektiert wird. Im Fall I heben sich die Fehler im wesentlichen heraus, im Fall II überwiegt der erste Fehler, der Wirkungsquerschnitt wird daher zu klein gemessen.

Bei der Zweikäfigmethode liegt die Sache auch im Falle II recht günstig. Wir zeichnen nochmals die schematische Anordnung Figur 6, wobei wir die Strahlrichtung der Einfachheit wegen als geradlinig darstellen: Figur 28. Es werde zunächst die Annahme gemacht, daß es sich um ein streng paralleles Strahlenbündel handelt. Beim Gasdruck p' (vgl. S. 989 d. A.) werden jetzt gemessen die Elektronenmengen, die nach $V + H$ gelangen (J_0) und die Elektronenmengen, die nach H gelangen (J'). Diese Werte sind bei beiden zu groß, da ja eine Überzahl von schwach abgelenkten Elektronen mitgemessen wird. Bezeichnen wir mit $[J_0]$ und $[J']$ diejenigen Elektronen-

mengen, die gänzlich unabgelenkt geblieben sind, also eigentlich allein in die Käfige hätten gelangen sollen, so ist: $J_0 = C_0 \cdot [J_0]$ und J'

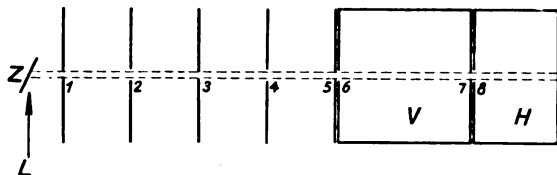


Fig. 28. Schema einer WQ-Meßanordnung mit geradlinigem Strahlweg.

$= C \cdot [J']$, wo C_0 und C von 1 verschiedene Faktoren bedeuten. Das Verhältnis $\frac{J'}{J_0}$ in Gleichung (2) S. 987 kann also ersetzt werden durch $\frac{C \cdot [J']}{C_0 \cdot [J_0]}$. C und C_0 sind aber einander gleich, da ja bei der Blende 5 und bei der Blende 7 die gleichen Verhältnisse vorliegen. $\frac{C}{C_0}$ fällt also aus dem obigen Verhältnis heraus, d. h. der Meßwert wird völlig korrekt. Es bleibt jedoch ein gewisser Fehler dadurch, daß bei Blende 5 und 7 die geometrischen Verhältnisse nicht genau übereinstimmen. Dieser Fehler tritt aber, verglichen mit dem an der einzelnen Blende wesentlich zurück.

Größere Bedenken würden erst entstehen, wenn die ganz kleinen Ablenkungen größenordnungsmäßig überwiegen. Dies scheint aber bei diesen Elektronengeschwindigkeiten nach allen bisherigen Erfahrungen nicht der Fall zu sein. Dies beweist u. a. die Tatsache, daß die Veränderung der Blendengrößen erfahrungsgemäß von keinem wesentlichen Einfluß auf die Versuchsergebnisse ist²⁾.

IV. Literaturverzeichnis.

Nr.	Verfasser	Zitate	Untersuchte Gase	Methode
1	N. Akesson	Lunds. Univ. Arsskrift N. F. Ard. 2. Bd. 12. Nr. 11, 1916	H_2, N_2	Akesson
2	H. F. Mayer	Ann. 64, 451—480, 1921	He, Ar, H_2, N_2, CO_2	Lenard
3	C. Ramsauer	Ann. 64, 513—540, 1921	He, Ar, H_2, N_2 , Luft	Ramsauer I
4	C. Ramsauer	Ann. 66, 545—558, 1921	He, Ne, Ar	Ramsauer
5	J. S. Townsend	Phil. Mag. 42, 873—891, 1921	H_2, N_2, O_2 , Luft	Townsend
6	M. F. Skinker	Phil. Mag. 44, 994—999, 1922	CO_2	Townsend
7	J. S. Townsend-V. A. Bailey	Phil. Mag. 43, 593—600, 1922	Ar	Townsend
8	C. Ramsauer	Ann. 72, 345—352, 1923	Ar, Kr, Xe	Ramsauer
9	M. F. Skinker-J. V. White	Phil. Mag. 46, 630—637, 1923	CO, NO, N_2O	Townsend
10	J. S. Townsend-V. A. Bailey	Phil. Mag. 44, 1033—1052, 1923	Ar, H_2	Townsend

1) Vgl. hierzu auch die Arbeit von O. Beeck: „Über den Einfluß der Blendengröße auf den Absolutwert von Wirkungsquerschnittsmessungen“. Zeitschr. f. Phys. 61, 251—262, 1930 sowie eine Ergänzung hierzu: Zeitschr. f. Phys. 64, 727, 1930.

2) E. Brüche, Ann. d. Phys. 4, 387—408, 1930 und M. C. Green, Phys. Rev. 36, 239, 1930.

IV. Literaturverzeichnis. (Fortsetzung.)

Nr.	Verfasser	Zitate	Untersuchte Gase	Methode
11	J. S. Townsend-			
12	V. A. Bailey	Phil. Mag. 46 , 657—664, 1923	He	Townsend
13	R. B. Brode	Phys. Rev. 25 , 636—644, 1925	He, Ar, H ₂ , N ₂ , CO, CH ₄	Brode
14	R. B. Brode	Proc. Roy. Soc. 109 , 397, 1925	Zn, Cd, Hg	Brode I
15	H. L. Brose	Phil. Mag. 50 , 536—546, 1925	O ₂	Townsend
16	M. Rusch	Physik. Zeitschr. 26 , 748—751, 1925	Ne, Ar, Kr, H ₂	Rusch I
17	E. Brüche	Ann. 81 , 537—571, 1926	H ₂ , N ₂	Lenard
18	L. R. Maxwell	Proc. Nat. Acad. 12 , 509—514, 1926	Hg	Lenard
19	M. Rusch	Ann. 80 , 707—727, 1926	Ar	Rusch
20	E. Brüche	Ann. 82 , 25—38, 1927	HCl	Ramsauer
21	E. Brüche	Ann. 82 , 912—946, 1927	H ₂ , N ₂	Ramsauer
22	E. Brüche	Ann. 83 , 1065—1128, 1927	O ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , NO, N ₂ O	Ramsauer
23	E. Brüche	Ann. 84 , 279—291, 1927	He, Ne, Ar	Ramsauer
24	C. Ramsauer	Ann. 83 , 1129—1135, 1927	CO ₂	Ramsauer
25	Bannon-Brose	Phil. Mag. 6 , 817—824, 1928	C ₂ H ₄	Townsend
26	H. Beuthe	Ann. 84 , 949—975, 1927	Ar, Hg	Ramsauer
27	T. J. Jones	Phys. Rev. 32 , 459—466, 1928	Hg	Lenard, Brode
28	R. B. Brode	Proc. Roy. Soc. 125 , 134—142, 1929	Hg	Brode
29	R. B. Brode	Phys. Rev. 34 , 673—678, 1929	Na, K, Rb, Cs	Brode
30	E. Brüche	Ann. 1 , 93—134, 1929	H ₂ O, NH ₃	Ramsauer
31	E. Brüche	Ann. 2 , 909—932, 1929	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄	Ramsauer
32	Ramsauer-Kollath	Ann. 3 , 536—564, 1929	He, Ne, Ar, Kr, Xe	Ramsauer
33	V. A. Bailey-			
34	W. E. Duncanson	Phil. Mag. 10 , 145—160, 1930	NH ₃ , H ₂ O, HCl	Townsend
35	R. B. Brode	Phys. Rev. 35 , 504—508, 1930	Cd, Zn	Brode
36	E. Brüche	Ann. 4 , 387—408, 1930	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀	Ramsauer
37	E. Brüche	Ann. 5 , 281—295, 1930	Isomere von C ₄ H ₁₀	Ramsauer
38	C. E. Normand	Phys. Rev. 35 , 1217—1225, 1930	He, Ne, Ar, H ₂ , N ₂ , CO	Brode
39	Ramsauer-Kollath	Ann. 4 , 91—108, 1930	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄	Ramsauer
40	Ramsauer-Kollath	den Ann. eingereicht	N ₂ O, H ₂	Ramsauer
41	M. Rusch	Noch unveröffentlicht	Ar	Rusch
42	F. Schmieder	Zeitschr. f. Elektrochemie 36 , 700—704, 1930.	C ₂ H ₂ , HCN, C ₂ H ₅ O, CH ₃ F, CH ₃ OH, CH ₃ NH ₂ , (CH ₃) ₂ NH, (CH ₃) ₃ CH ₂ , (CH ₃) ₃ N, (CH ₃) ₃ CH.	Ramsauer

Zusammenfassungen.

41	C. Ramsauer	Jahrb. d. Rad. 19 , 345—354, 1923
42	P. Lenard und A. Becker	Handb. d. Exper. Physik (Wien-Harms) 14 Kap. 5 C u. F.
43	J. Franck und P. Jordan	Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) 23 Kap. 7.
44	J. Franck und P. Jordan	Struktur der Materie 3 Kap. 1.
45	W. Bothe	Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) 24 , Kap. 1.
46	S. Valentiner	Landolt-Börnstein, Ergänzungsband 1927, S. 74.
47	C. Ramsauer	Physik. Zeitschr. 29 , 823—830, 1928
48	E. Brüche	Ergebn. der exakt. Naturw. 8 , 185—228, 1929
49	C. Ramsauer	Forschung und Technik (Petersen) S. 1—8 Springer 1930

(Eingegangen 7. August 1930.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VI. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN KÖNIGS- BERG, PR., VOM 4.—7. SEPTEMBER 1930.

Gregor Wentzel (Zürich), Die aperiodischen Vorgänge in der Quantenmechanik.

Einleitung.

Unter aperiodischen Problemen versteht man in der Quantentheorie solche Probleme, deren Lösungen bei Gültigkeit der klassischen Mechanik aperiodische Bewegungen sein würden. Ein einfaches Beispiel ist die Kernstreuung der α -Strahlen: die klassische Lösung ist die bekannte Hyperbel-schar. Das Eigenwertspektrum des quantenmechanischen Systems liefert ein einfaches Kriterium zur Unterscheidung periodischer und aperiodischer Vorgänge: jene sind dem diskreten, diese dem kontinuierlichen Energiespektrum zugeordnet; beim Keplerproblem z. B. sind die „Ellipsenbahnen“ „gequantelt“, die „Hyperbelbahnen“ nicht.

Ein besonderes Interesse verdienen diejenigen Vorgänge, die man als „gedämpft periodische“ bezeichnen könnte. Ein angeregtes H -Atom z. B. kann nur solange als periodisch gelten, als die Strahlungsdämpfung und andere dämpfende Einflüsse vernachlässigt werden. Setzt man diese jedoch in Rechnung, so geht bekanntlich die klassische Ellipsenbahn in eine Spiralbahn über; die entsprechende quantentheoretische Lösung ist die „Kaskade“ der Ellipsenbahnen; der Vorgang muß in dieser Annäherung als aperiodisch angesehen werden. In der Tat ist das Energiespektrum kontinuierlich geworden; freilich behält das Emissionsspektrum noch große Ähnlichkeit mit einem Linienspektrum, da starke Intensitätsmaxima an den Orten der Balmerlinien zurückbleiben: man hat ein Spektrum von „verbreiterten“ Linien. Die Linienbreite bestimmt sich aus der Verbreiterung der beiden Energieterme; diese wiederum ergibt sich aus der Heisenbergschen Unschärfe-Relation:

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar,$$

wo Δt die größtmögliche Beobachtungsdauer des betreffenden Zustandes, d. h. seine mittlere Lebensdauer ist. Die Unschärfe des Spektralterms $\Delta E/\hbar$ ist also von der Größenordnung der „Übergangswahrscheinlichkeit pro sec“ $1/\Delta t$.

Selbstverständlich hat es nur dann einen Sinn, näherungsweise von diskreten Zuständen und Übergängen zwischen solchen zu sprechen, solange die Unschärfe der Energiewerte klein gegen ihren Abstand ist, d. h. solange die Lebensdauern der Zustände groß gegen die Umlaufperioden sind. Diese Klasse von aperiodischen

Problemen wird man mathematisch naturgemäß durch eine Störungsmethode zu lösen versuchen, bei der die dämpfenden Kräfte als kleine Störung in Ansatz gebracht werden; die nullte Näherung ist dann der streng periodische (diskrete) Zustand, und die erste Näherung der Störungsrechnung liefert in der Regel bereits die gewünschten Linienverbreiterungen, d. h. die Zahlenwerte der Übergangswahrscheinlichkeiten. Damit ist dieser Vorgang im Sinne der Quantenmechanik vollständig beschrieben.

Wie die Störungsfunktion anzusetzen ist, mit Rücksicht auf die physikalische Natur der dämpfenden Kräfte, bleibt noch von Fall zu Fall zu besprechen; doch sei schon hier darauf aufmerksam gemacht, daß es zweckmäßig ist, zwei große Gruppen von Erscheinungen auseinanderzuhalten. Die ältere, Bohrsche Quantentheorie besaß bekanntlich als einziges Mittel zur Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten das Korrespondenzprinzip, wobei Ansätze der klassischen Elektrodynamik benutzt wurden. Im Rahmen der Schrödingerschen Wellenmechanik gelang es zum erstenmal Born¹⁾, Übergangswahrscheinlichkeiten ohne Anleihe bei der Elektrodynamik zu berechnen, nämlich am Beispiel der Anregung von Atomen durch Elektronenstoß. Diese wellenmechanische Methode hat sich auf einen großen Bereich von Problemen ausdehnen lassen; doch muß betont werden, daß sie bei solchen Problemen, die schon in der klassischen Theorie wesentlich elektrodynamischer Natur sind, wie Emission und Zerstreuung von Licht, unmöglich ausreichend sein kann. Im folgenden I. Teil besprechen wir zunächst jene einfacheren, rein wellenmechanischen Probleme.

I. Strahlungslose Vorgänge.

a) Ein besonders einfacher Typ ist derjenige, den man durch das Stichwort „Überschreiten von Potentialwänden“ zu kennzeichnen pflegt und den wir am Beispiel des H -Atoms im homogenen elektrischen Feld erläutern wollen, wie dies zuerst Oppenheimer²⁾ getan hat. Fig. 1 skizziert das Potentialfeld, in dem sich das Wasserstoff-Elektron bewegt. Da das Elektron in jedem Energieniveau mit positiver kinetischer Energie

1) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **37**, 863 und **38**, 803, 1926.

2) J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 66, 1928.

ins Unendliche gelangen kann, ist das Eigenwertspektrum kontinuierlich, jeder Energiewert ist Eigenwert; nur wenn das äußere Feld verschwindet, zieht sich das Spektrum auf die Balmerterme zusammen. Läßt man nun die Feldstärke F als kleinen Störungsparameter von Null anwachsen, so spaltet einerseits jeder Energieterm, wie bekannt, in seine Starkeffekt-Komponenten auf (linear mit F), andererseits wird jeder

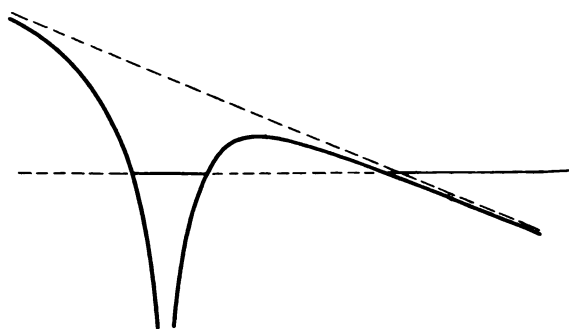


Fig. 1.

Einzelterm unscharf, aber die Unschärfe ist bei hinreichend kleinem F klein gegen die Starkeffektaufspaltungen (sie geht nach Oppenheims Rechnung proportional $F^{1/4} \cdot e - \text{const}/F$). Diese Unschärfe rührt daher, daß das Elektron aus seinem „stationären Zustand“ über den Potentialberg hinweg ins Freie gelangen und durch das homogene Feld beschleunigt ins Unendliche entlaufen kann. Die Wahrscheinlichkeit dieses aperiodischen Prozesses bestimmt eben die Unschärfe des Energiewertes; ihre Größenordnung ist von Oppenheimer abgeschätzt worden. Zu diesem interessanten Problem wäre noch mancherlei Prinzipielles zu bemerken, doch müssen wir darauf verzichten zugunsten anderer Fragen, die in diesem Zusammenhang wichtiger sind.

Fowler und Nordheim¹⁾ haben eine ähnliche, allerdings stark vergrößerte Überlegung (H -Atom ersetzt durch das Kastenmodell des Metalls) benutzt, um die Erzeugung von Kathodenstrahlen aus kalten Kathoden theoretisch zu diskutieren. Ferner ist die Idee der Potentialbergüberschreitung durch Gamow²⁾, sowie Gurney und Condon³⁾ für das Verständnis des radioaktiven α -Zerfalls nutzbar gemacht worden (theoretische Begründung der Geiger-Nuttall'schen Relation zwischen Lebensdauer und Energie des α -Strahls).

1) R. H. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. **119**, 173, 1928.

2) G. Gamow, Zeitschr. f. Phys. **51**, 204, 1928.

3) R. W. Gurney u. E. N. Condon, Nature **122**, 439, 1928 u. Phys. Rev. **33**, 127, 1929.

b) Bei Mehrkörperproblemen gibt es einen zweiten Typus strahlungsloser Übergänge, den wir wiederum an einem einfachen Beispiel erläutern wollen, nämlich am Auger-Effekt¹⁾. Betrachten wir der Einfachheit halber nur zwei Elektronen im Coulombschen Felde eines Kernes von der Ladung $Z \cdot e$, wo $Z \gg 1$. In nullter Näherung vernachlässigen wir die Coulombsche Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen, so daß beide sich „wasserstoffähnlich“ verhalten und die Systemenergie in dieser Näherung gleich der Summe der beiden Balmerterme wird; das Schema der Energieniveaus (einschließlich des kontinuierlichen Spektrums) ist in beistehender Fig. 2 skizziert. Jetzt werde die Wechselwirkung der beiden Elektronen eingeschaltet. Die Störungsrechnung verläuft verschieden für die Energieniveaus, welche unter und über dem Niveau des normalen Ions ($\rightarrow$ in der Figur) liegen: die unteren Zustände bleiben „periodisch“, die Störungsrechnung liefert lediglich die korrigierten Energie-Eigenwerte; für die oberen Niveaus hingegen veranlaßt die „Resonanz“ zwischen den diskreten und kontinuierlichen Niveaus nullter Näherung (s. Figur, z. B. $\longleftrightarrow$) eine Aperiodizität: die Amplitude der Schrödingerfunktion des diskreten Terms nimmt exponentiell ab zugunsten derjenigen des kontinuierlichen. War z. B. im Anfang (bei Einschaltung der Wechselwirkung, oder bei Anregung des betr. Zustandes) das System im Zustand $n_1 = 2$, $n_2 = 2$, so wird nach einer gewissen Zeit das eine der beiden Elektronen in

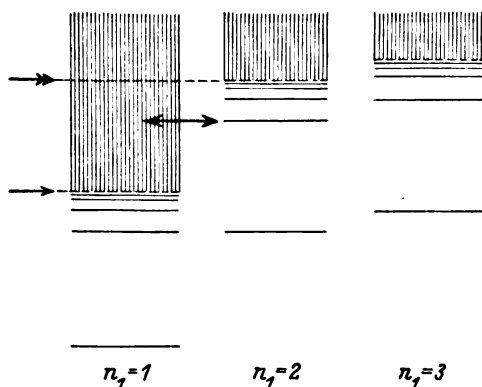


Fig. 2.

die 1-quantige Bahn herabgesprungen sein, während das andere Elektron den Kern in einer hyperbolischen Bahn mit dem Energieüberschuß verlassen hat. Für die Wahrscheinlichkeit pro sec dieser spontanen Ionisation, d. h. für die reziproke Lebensdauer des diskreten Zustandes

1) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **43**, 524, 1927; E. Fues, Zeitschr. f. Phys. **43**, 726, 1927.

liefert die erste Näherung der Störungstheorie die Formel:

$$w = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \Phi^2$$

(h = Plancks Wirkungsquantum, Φ = Matrixelement der Störungsenergie, entsprechend dem Übergang vom diskreten zum kontinuierlichen Zustand). Die numerische Abschätzung liefert für w (im Falle $n_1 = n_2 = 2$) die Größenordnung 10^{15} sec^{-1} , was mit den Versuchen von Auger im Einklang ist. Dies ist zugleich die Größenordnung der Unschärfe der betr. Röntgenenergieterme (wozu allerdings noch die durch die Strahlungsdämpfung bedingte Verbreiterung hinzukommt, die größer oder kleiner sein kann, nämlich etwa $10^9 \cdot Z^4 \text{ sec}^{-1}$).

Die Diskussion der Energieniveaus, welche über dem Niveau des angeregten Ions ($\rightarrow$ in der Figur) liegen, führt zur Theorie der Anregung eines Atoms durch Elektronenstoß. In gleicher Weise wie oben kann man nämlich offenbar die Wahrscheinlichkeit von Prozessen berechnen, bei denen das eine Elektron, sagen wir, von $n_1 = 1$ auf $n_1 = 2$ springt und dafür das andere (Kathodenstrahl-)Elektron aus einer hyperbolischen Bahn in eine ebensolche kleinerer Energie übergeht. Diese Rechnung liefert die gleichen Formeln, welche von Born in seiner schon genannten Theorie des Elektronenstoßes auf etwas andere Art erhalten worden sind¹⁾. Einzelheiten hierüber wird Herr Bethe in seinem Referat bringen.

Die gleiche Überlegung läßt sich anstellen für kompliziertere Systeme; obige Formel für w gilt allgemein (in erster Näherung). Bei Molekülen erklärt sie die Erscheinung der spontanen Dissoziation („Prädissoziation“), die sich experimentell hauptsächlich in der Verbreiterung gewisser Bandenlinien äußert (V. Henri). Die Störung ist in diesem Falle die Wechselwirkung zwischen Kernschwingung und Elektronenumlauf, w ist hier von der Größenordnung 10^{12} sec^{-1} ²⁾.

Auch in der Kernphysik hat sich bereits eine Anwendung gefunden: Herr Beck wird Ihnen darüber berichten, wie man auf Grund gewisser Hypothesen über die Struktur der Atomkerne die Erscheinung der Kernzertrümmerung verstehen kann (diese Zeitschr. **31**, 945, 1930).

II. Strahlungsprozesse.

Ich habe bereits erwähnt, daß die bis jetzt besprochene wellenmechanische Theorie nur für eine begrenzte Gruppe von Problemen ausreicht;

1) Vgl. G. Wentzel, *Physik. Zeitschr.* **29**, 321, 1928.

2) R. de L. Kronig, *Zeitschr. f. Phys.* **50**, 347, 1928; G. Wentzel, *Réunion internationale de Chimie physique*, Paris 1928.

diese möchte ich „rein mechanische“ Probleme nennen und will sie jetzt etwas näher umschreiben. Bisher haben wir es mit „mechanischen“ Störungskräften zu tun gehabt; d. h. sie waren wohl elektrischen (oder auch magnetischen) Ursprungs, aber trotzdem statischer Natur: sie wurden als momentan wirkend vorausgesetzt, was wegen der Kleinheit der atomaren Dimensionen sehr weitgehend gerechtfertigt ist. Wollte man aber die Näherung so weit treiben, daß man z. B. in dem eben diskutierten Zwei-Elektronenproblem die Retardierung (endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit) der zwischen den beiden Elektronen wirkenden elektromagnetischen Kräfte berücksichtigen wollte, so könnte man die Lösung unmöglich von der Wellenmechanik erwarten, da man ja auch in der klassischen Theorie bei diesem Problem mit der Mechanik nicht auskommen, sondern auch elektrodynamische Ansätze benötigen würde.

Dies gilt erst recht für den Fall, daß man es mit mehreren getrennten atomaren Systemen zu tun hat, die weit voneinander entfernt sind, so daß ihr Energieaustausch nur durch ein elektromagnetisches Wellenfeld vermittelt wird. Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, daß jedes einzelne System als „rein mechanisches“ betrachtet werden kann; ferner wollen wir zunächst den Grenzfall betrachten, daß alle Einzelsysteme gegenseitig in der „Wellenzone“ liegen, d. h. daß ihre Abstände groß sind gegen die Wellenlängen der ausgetauschten elektromagnetischen Strahlungen. Man kann dann den Energieaustausch beschreiben durch formale Auflösung in die Einzelprozesse: Emission, Absorption und Streuung von Licht.

Die ersten quantitativen Formeln für die Wahrscheinlichkeiten dieser Prozesse verdanken wir Heisenberg; seine sogenannte Matrixtheorie baut auf dem Bohrschen Korrespondenzprinzip auf und benutzt direkt die (bereits integrierten) Lösungen der klassischen Elektrodynamik. Weiter ausholend ist die Strahlungstheorie von Dirac¹⁾; sie bildet einen ersten Ansatz zur Quantenelektrodynamik, welcher sich als verallgemeinerungsfähig zu erweisen scheint. Ich möchte mich hier auf den Standpunkt der Diracschen Theorie stellen, weil sie der vorher besprochenen Theorie der „rein mechanischen“ Probleme formal nähersteht und auch Probleme gemischten Charakters (mechanische + Strahlungskräfte) leichter einzureihen gestattet.

Die Methode von Dirac sei kurz skizziert. — Das elektromagnetische Feld sei in einen Hohlraum eingeschlossen und in seine Eigenschwingungen entwickelt. Jede derartige elektromagne-

1) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **114**, 243, 1927.

tische Eigenschwingung wird (ähnlich wie in der klassischen Jeansschen Strahlungstheorie) als einem linearen harmonischen Oszillator äquivalent gedacht, dessen Energie E_s mit der elektromagnetischen Energie identifiziert wird, die in der betr. Eigenschwingung (Frequenz ν_s) vorhanden ist. Das Strahlungsfeld wird quantisiert durch Quantisierung jener Oszillatoren:

$$E_s = h\nu_s \cdot N_s, \quad N_s = 0, 1, 2, \dots$$

(Die Frage der Nullpunktsenergie übergehe ich.) — Wir setzen jetzt unser mechanisches System (Atom) in den Hohlraum und behandeln die Wechselwirkung zwischen diesem und den Ersatzoszillatoren nach der Methode der quantenmechanischen Störungstheorie. Für die Störungsfunktion wird der klassische Ausdruck

$$\Phi = \sum_s \left(\mathfrak{A}_s \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} \right)$$

verwendet ($\mathbf{p}$ = elektrisches Moment des Atoms, $\mathfrak{A}_s$ = Vektorpotential der Eigenschwingung s); hier ist der Punkt, wo Dirac auf die klassische Theorie zurückgreift (Ersatz für das Korrespondenzprinzip!). Dank dieser Störung macht das ganze System (Atom + Oszillatoren) Quantensprünge bei konstanter Energie, derart, wie ich sie in I b) beschrieben habe; ihre Wahrscheinlichkeiten werden wieder durch die Formel

$$w = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \Phi^2$$

beschrieben, wo nur für Φ jetzt die betr. Matrixelemente der eben genannten Störungsfunktion einzusetzen sind. Φ ist linear in $\mathfrak{A}_s$, d. h. in den Amplituden der Oszillatoren (proportional $E_s^{1/2}$ oder $N_s^{1/2}$). Für diese gilt aber die Auswahlregel: Φ ist nur $\neq 0$, wenn eine (und nur eine) der Quantenzahlen N_s sich um ± 1 ändert, d. h. wenn sich die Oszillatorenergie um $+h\nu_s$ oder $-h\nu_s$ ändert, welche beiden Fälle offenbar der Emission und der Absorption je eines Lichtquants entsprechen. Indem wir noch für die Matrixelemente der Amplituden ihre bekannten Werte einsetzen, erhalten wir:

für $N_s \rightarrow N_s - 1$ (Absorption): $\Phi \sim N_s^{1/2}$,

$$w_A \sim \bar{N}_s.$$

für $N_s \rightarrow N_s + 1$ (Emission): $\Phi \sim (N_s + 1)^{1/2}$,

$$w_E \sim \bar{N}_s + 1.$$

Die Überstreichung von N_s bedeutet, daß für w ein Mittelwert von N_s über diejenigen Eigenschwingungen maßgebend ist, deren Frequenzen ν_s in der unmittelbaren Umgebung der vom Atom absorbierten bzw. emittierten Frequenz ($\Delta E/h$) liegen; $\bar{N}_s$ ist ein Maß für die spezifische Intensität des (fast) kontinuierlichen Hohlraumspektrums

an der Resonanzstelle. — Wie man sieht, findet Emission statt, auch wenn $\bar{N}_s = 0$, d. h. wenn ursprünglich gar keine Strahlung vorhanden ist; dieser Term ($+1$) entspricht der „spontanen“ Emission. Der Zusatz ($+\bar{N}_s$) bestimmt die Wahrscheinlichkeit der „erzwungenen“ Emission, sie ist gleich groß wie die Wahrscheinlichkeit des inversen Absorptionsprozesses. Für das

Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten $\frac{w_E}{w_A} = \frac{1 + \bar{N}_s}{\bar{N}_s}$,

kann man unter Benutzung der Einsteinschen Koeffizienten A und B auch schreiben:

$$\frac{w_E}{w_A} = \frac{A + B \cdot u_\nu}{B \cdot u_\nu} \quad (u_\nu = \text{spezifische Intensität des Hohlraumspektrums an der Stelle } \nu = \nu_s),$$

woraus folgt: $\frac{A}{B} = \frac{u_\nu}{\bar{N}_s}$. Andererseits ist die

Energiedichte der Strahlung im Intervall $d\nu$, in zweierlei Weise ausgedrückt:

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \cdot h\nu \cdot \bar{N}_s,$$

$$\left(\frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu = \text{Zahl der Eigenschwingungen pro } d\nu \right)$$

und pro Volumeinheit, $h\nu \cdot \bar{N}_s$ = mittlere Energie einer derselben). Somit erhält man für das Verhältnis der Emissions- und Absorptionskoeffizienten die bekannte Einsteinsche Formel:

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}.$$

Der Absolutwert von A kommt in Übereinstimmung mit der Heisenbergschen Theorie heraus.

Die einheitliche Beschreibung von Emission und Absorption ist vielleicht der schönste Zug an der Diracschen Theorie. Ferner sieht man aus den Formeln ohne weiteres, warum bei der Absorption (im Gegensatz zur Emission) die Quantisierung des Feldes ohne Einfluß bleibt; in der Tat wußte man schon vor der Diracschen Theorie, daß alle Absorptionsphänomene rein wellenmechanisch darstellbar sind (Störung des Atoms durch eine gegebene Lichtwelle, Störungsfunktion wie oben). Unter anderem fügt sich auch die wellenmechanische Theorie des photoelektrischen Effekts (Absorption im kontinuierlichen Spektrum¹⁾) ohne wesentliche Abänderung in den Rahmen der Diracschen Theorie ein.

Um auch die Streuung von Licht quantentheoretisch zu beschreiben, muß man (mit Dirac²⁾) die Störungsrechnung bis zur nächsten

¹⁾ G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **40**, 574, 1926; J. R. Oppenheimer, Zeitschr. f. Phys. **41**, 268, 1927.

²⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **114**, 710, 1927.

Näherung weitertreiben (in der Störungsfunktion tritt dann noch ein in $\mathfrak{M}$ quadratischer Term hinzu). Das Resultat ist die schon von Kramers und Heisenberg korrespondenzmäßig begründete „Dispersionsformel“, welche die Wahrscheinlichkeit für die Ablenkung eines Lichtquants in verschiedene Richtungen angibt, wobei übrigens das streuende Atom auch in andere stationäre Zustände übergehen kann (Raman-Effekt). Endigt das Atom dabei in einem Zustand seines kontinuierlichen Energiespektrums, d. h. wird ein Elektron freigemacht („Rückstoßelektron“), so haben wir es mit einem „Compton-Effekt“ zu tun; das Comptonsche Streuspektrum ist einfach das kontinuierliche Ende des Raman-Spektrums, mit einem steilen Intensitätsmaximum an der Stelle der Comptonschen „verschobenen“ Linie. Allerdings muß man, um die richtige Intensitätsverteilung zu erhalten, die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel mit einer Korrektur versehen, welche die Retardierung der Lichtwellen berücksichtigt¹); diese Korrektur ist unerlässlich, weil bei Röntgenstrahlen die Lichtwellenlänge von der Größenordnung der Atomdimensionen wird.

Aus der Mannigfaltigkeit der damit zusammenhängenden Probleme, die ihre Lösung teils schon gefunden haben, teils noch erwarten, möchte ich einige wenige erwähnen.

In der Fassung von Dirac ist seine Theorie hauptsächlich darauf zugeschnitten, die (durch Emission, Absorption und Streuung hervorgerufenen) Änderungen des Strahlungsfeldes zu beschreiben. Darüber hinaus kann man sich auch für die Änderungen interessieren, welche gleichzeitig in dem emittierenden, absorbierenden oder streuenden Atomsystem vor sich gehen. Solche Änderungen sind besonders ausgesprochen und auch experimentell leicht feststellbar, wenn der Prozeß das Atom in das kontinuierliche Spektrum versetzt, wie beim Photo- oder beim Compton-Effekt: die Richtungsverteilung der Photoelektronen sowie der „Rückstoßelektronen“ ist mit Hilfe der Wilson-Kammer viel untersucht worden. Die theoretische Lösung dieses Problems konnte beim Photoeffekt (Absorption) schon vor der Diracschen Strahlungstheorie gegeben werden, aus dem Grunde, den ich vorhin erwähnt habe; über die schönen neueren Arbeiten, die sich mit den Photoelektronen beschäftigen, wird uns Herr Bethe nachher noch berichten. Was andererseits die Richtungsverteilung der Rückstoßelektronen beim Compton-Effekt angeht, so ist man auf die

Diracsche Theorie angewiesen; auch diese Frage hat inzwischen ihre Beantwortung gefunden¹).

Außer den bisher besprochenen Vorgängen, die entweder allein durch „mechanische“ oder allein durch Strahlungskräfte induziert werden, kann man auch solche voraussagen, die durch eine gekoppelte Wirkung beider Arten von Kräften zustandekommen. Es muß z. B. einen Quantensprung geben, der ein Verbindungsglied zwischen dem Auger-Effekt (strahlungslosem Übergang) und dem reinen Emissionsprozeß darstellt: die Energie der Anregung wird teils in mechanische Energie (kinetische Energie eines abgestoßenen Elektrons), teils in Lichtenergie (kontinuierliches Spektrum!) umgesetzt²). Will man dieses Problem nach der Diracschen Methode behandeln³), so muß man, wie bei der Lichtstreuung, die Störungsrechnung bis zur 2. Näherung durchführen; dann kommt man zu einem Term, welcher sowohl die Coulombsche wie die Strahlungskopplung enthält, und dieser ist für die erwähnten Prozesse verantwortlich. Nach der Abschätzung von Heisenberg und Pauli¹) sind aber diese Prozesse so selten, verglichen mit den Emissions- und Auger-Sprüngen, daß ihr experimenteller Nachweis schwer durchführbar sein dürfte. Nur bei Elektronengeschwindigkeiten, die nahe an die Lichtgeschwindigkeit heranreichen, wird ihre Häufigkeit beträchtlich; Heisenberg und Pauli begründen hiermit den kontinuierlichen Charakter der primären β -Strahlenspektren; doch bleibt dabei ungeklärt, warum die komplementären kontinuierlichen γ -Spektren fehlen.

Ich kann diese Ausführungen nicht abschließen, ohne einige Worte über den Einfluß des Elektronenspins zu sagen. Fast alle Probleme, von denen ich gesprochen habe, sind bisher nur unter Vernachlässigung der Spinkräfte (und der Relativitätskorrekturen) behandelt worden; die Resultate gelten also nur für nicht zu schnelle Elektronen. Die Theorie der Spinkräfte ist aber bisher noch keineswegs geklärt; sogar das Einelektronproblem mit Spin, für welches Dirac eine elegante und in vielem befriedigende Formulierung gegeben hat, gibt uns noch Rätsel auf, gerade auch im Zusammenhang mit der Theorie der Emission und der Streuung von Licht⁴). Trotzdem darf man wohl hoffen, daß durch eine vorsichtige Kombination

1) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **58**, 348, 1929.

2) W. Heisenberg u. W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **56**, 1, 1929.

3) J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 930, 1930, II. Teil.

4) Vgl. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **126**, 360, 1930; J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 939, 1930, I. Teil.

1) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **43**, 1 u. 779, 1927; I. Waller, Nature **120**, 155, 1927, Phil. Mag. **4**, 1228, 1927 u. Zeitschr. f. Phys. **51**, 213, 1928.

der Diracschen Strahlungstheorie (oder des Korrespondenzprinzips) mit der Diracschen Spintheorie richtige Resultate erhalten werden können.

Das einzige Problem, das dieser Art angegriffen und einwandfrei gelöst worden ist, ist meines Wissens die Streuung von Licht an einem freien Elektron (Compton-Effekt von γ -Strahlen)¹⁾. Die dabei u. a. erhaltene Formel von Klein und Nishina für den Streukoeffizienten von γ -Strahlen ist sicherlich besser begründet als die älteren Formeln, die unter Vernachlässigung der Spinkräfte berechnet waren. Zum besseren Vergleich mit der Erfahrung wäre es allerdings wünschenswert, daß der Compton-Effekt am gebundenen Elektron (H -Atom) gleichfalls unter Einschluß der Spinkräfte untersucht würde. — Über hierher gehörige experimentelle Ergebnisse wird Herr Hupfeld später berichten.

Offenbar ist unsere Kenntnis des Spineinflusses noch sehr lückenhaft; aber ernster noch scheint mir eine andere Lücke der Theorie, auf die ich nun zum Schluß noch zu sprechen kommen muß. Diracs Theorie der Strahlungsprozesse ist beschränkt auf den Fall, daß die Abstände der im Strahlungsaustausch stehenden Atome groß sind gegen die Wellenlängen der Strahlung, wohingegen die Atome so klein sein sollen, daß sie rein mechanisch (statisch) behandelt werden können. Für beliebige Wechselwirkungen haben Heisenberg und Pauli²⁾, sowie Fermi³⁾ versucht, eine allgemeine „Quantenelektrodynamik“ zu formulieren, welche die Diracsche Theorie einerseits, die gewöhnliche Wellenmechanik andererseits als Grenzfälle einschließt; doch ist man gerade beim Grenzübergang zum statischen Fall auf Schwierigkeiten gestoßen, die bis heute ungelöst sind. So ist z. B. auch das bereits erwähnte Problem des Zwei-Elektronensystems (He -Atoms) mit retardierten Kräften trotz mannigfacher Bemühungen⁴⁾ bisher nicht geklärt. Die größte Schwierigkeit, der man hier begegnet, scheint die zu sein, daß es nicht möglich gewesen ist, die unendliche Selbstenergie des Punktelektrons zu eliminieren.

Mancher mag geneigt sein, diesen Schwierigkeiten weniger Gewicht beizulegen, in Anbetracht des Umstandes, daß von den einzelnen aperiodischen Vorgängen, die uns in der Wirklichkeit interessieren, sozusagen alle in jene Grenzgebiete

fallen, deren Theorie gesichert scheint. Doch wäre das ein billiger Trost und vielleicht nicht einmal zutreffend, wagen doch einige von uns zu hoffen, daß die Lösung jener Schwierigkeiten uns dem Verständnis der Kernstruktur näherbringen wird!

E. Hückel (Leipzig), Zur Quantentheorie der Doppelbindung.

Auszug aus einer bereits veröffentlichten Arbeit (Zeitschr. f. Phys. **60**, 423, 1930).

E. Brüche (Berlin), Experimente zu Störmers Polarlichttheorie. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) (Mit Tafel XXXIII und XXXIV.)

E. Goldstein, dessen 80. Geburtstag wir feiern¹⁾, hat zuerst darauf hingewiesen, daß es möglich ist, die bekannten Polarlichterscheinungen durch elektrische Strahlungen der Sonne zu erklären. Birkeland hat 1899 dieselbe Anschauung geäußert und sie durch eine Reihe beweiskräftiger Experimente großen Stils verfolgt. Diese Experimente, die als Wichtigstes ergaben, daß die einer magnetischen Kugel zufliegenden elektrischen Teilchen in polaren Zonen auftreten (Fig. 1), gaben den Anlaß zur mathematischen Behandlung des Problems durch Störmer.

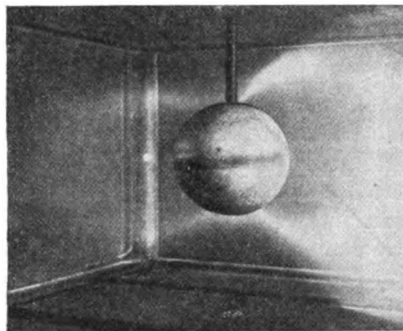


Fig. 1. Birkelands Experiment mit der „Terella“.

Die Birkeland-Störmersche Polarlichttheorie hat eine Reihe von Erfolgen gehabt. So ist es ihr möglich gewesen, das Eintreffen der Elektronen in den Polargebieten und auf der Nachtseite der Erde zu erklären. Sie führt auf einen Ringstrom, der in einem weiten Kreis um die Erde parallel zum Erdäquator fließt, und kann durch diesen Ringstrom das magnetische Nachstörungssystem auf der Erde deuten und

1) O. Klein u. Y. Nishina, Zeitschr. f. Phys. **52**, 853, 1928; Y. Nishina, Zeitschr. f. Phys. **52**, 869, 1928.

2) W. Heisenberg u. W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **56**, 1, 1929 u. **59**, 168, 1930.

3) E. Fermi, Rend. Lincei **9**, 881, 1929.

4) G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553, 1929; J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **3**, 461, 1930.

1) Schlußvortrag aus der Sitzung: „Korpuskularstrahlen“ am 5. Sept. 1930.

das erst kürzlich beobachtete Weltraumecho kurzer Wellen verständlich machen.

Gegenüber Störmers Berechnungen stehen Birkelands Versuche in zweierlei Hinsicht zurück: Erstens verwenden sie keine in der Geschwindigkeit definierte Elektronenstrahlung und können daher auch nicht zu quantitativen Resultaten führen; zweitens werden bei ihnen nur breite Elektronenbündel benutzt, so daß Aussagen über die einzelnen Bahnen unmöglich sind. Es wäre indessen durchaus denkbar, diese Mängel zu beseitigen, d. h. quantitative Modellversuche mit Einzelstrahlen durchzuführen, die nach Vorliegen der Theorie zwar kaum etwas prinzipiell Neues bringen werden, wohl aber eine Verifizierung und, wenn man so sagen will, Prüfung und Ergänzung der Theorie in weitestem Sinne bedeuten.

Experimente dieser Art, über die hier berichtet werden soll, setzen die Erzeugung von Elektronenstrahlen voraus, die in der Geschwindigkeit definiert, von geringem Querschnitt und sichtbar sind.

1. Fadenstrahlen als Voraussetzung der Experimente. (Hierzu Tafel XXXIII.) Die ersten Versuche, fadenförmige Kathodenstrahlbündel zu erzeugen, führte 1904—1905 Wehnelt¹⁾ mit seiner Oxydkathode durch. Er erhielt im homogenen magnetischen Felde deutliche, leuchtende Kreisbahnen, wie es auf Bild a der Tafel XXXIII zu erkennen ist. Die 1906 von Villard²⁾ unternommenen Versuche mit einer kalten Kathode spezieller Konstruktion, wurden im Hinblick auf die Störmerschen Rechnungen durchgeführt. Die beiden Villardschen Photos, die die ebene und räumliche Elektronenbewegung in magnetischen Feldern zeigen, sind in Bild b wiedergegeben. Die von Westphal³⁾ 1908—12 benutzten Kathodenstrahlen, die von einer besonders präparierten Oxydkathode ausgingen, sind als Fortschritt in der Erzeugung definierter Elektronenstrahlen hervorzuheben. (Vgl. Bild c.) In diesem Zusammenhang sind auch die Versuche von Johnson⁴⁾ und Buchta⁵⁾ zu nennen. Ersterer untersuchte 1920/22 die Gaskonzentration von Elektronenstrahlen unter dem technischen Gesichtspunkt der Konstruktion einer neuen Oszillographenröhre. Letzterer erweiterte 1925 die Johnsonschen Untersuchungen in wissenschaftlicher Hinsicht. Die vom Verf. aufgenommene Strahlphotographie der Johnson-

Röhre zeigt Bild d. Schließlich sei die Arbeit von Thibaud¹⁾ über magnetisch konzentrierte Strahlen erwähnt.

Bei systematischen Versuchen — aber im ganzen doch mehr zufällig — kam ich ebenfalls auf gaskonzentrierte Strahlen, die sich gegenüber den Strahlen von Johnson und Buchta durch gleichbleibenden sehr geringen Querschnitt und größere Länge auszeichnen. Diese Strahlen, die ich Fadenstrahlen nennen möchte, sind in gemeinsamer Arbeit mit W. Ende weiter verfeinert worden²⁾, so daß es uns heute möglich ist, Fadenstrahlen von 200 Volt Geschwindigkeit bei einer Länge über 1 m herzustellen. Die untersten Bilder der Tafel XXXIII zeigen Fadenstrahlen verschiedener Länge unter verschiedenen Bedingungen.

Wenn ich jetzt über die Experimente, die ich mit diesen Fadenstrahlen zu Störmers Theorie durchgeführt habe, berichten werde, so ist von vornherein eins zu bedenken. Es ist unmöglich, die Polarlichttheorie, zu deren Zahlenrechnungen allein über 5000 Stunden gebraucht wurden und über die rund 100 Abhandlungen Störmers bestehen, hier zu entwickeln, in ihren Ergebnissen zu diskutieren und ausführlich mit Versuchen zu belegen. Daher werde ich mich sehr beschränken müssen. Ich will nur versuchen, den physikalischen Kern der Theorie herauszuschälen und im Zusammenhang mit einigen charakteristischen Versuchen anschaulich darzustellen³⁾.

2. Grundlagen der Theorie. Wir wissen, daß das Außenfeld einer gleichmäßig magnetisierten Eisenkugel dem des magnetischen Dipols gleich ist, und daß das Feld eines Polpaares dem des Dipols, besonders in größerer Entfernung, weitgehend ähnlich ist. Störmers Ausgangsannahme identifiziert daher das Erdfeld mit dem eines magnetischen Dipols. Die Feldstärke des Dipols nimmt in den Hauptrichtungen (Achse und Äquatorebene) mit der dritten Potenz der Entfernung ab, und zwar erhalten wir, wenn M das Moment des Dipols bedeutet:

$$\text{In der Äquatorebene: } H = -\frac{M}{r^3}. \quad (1)$$

$$\text{In der Dipolachse: } H = 2 \frac{M}{r^3}. \quad (2)$$

Schießen wir in ein homogenes Feld ein geladenes Korpüskel senkrecht zu den Kraft-

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **14**, 425, 1904; Zeitschr. f. phys.-chem. Unterricht **18**, 193, 1905.

2) M. P. Villard, Radium **3**, 97, 1906.

3) W. Westphal, Ann. d. Phys. **27**, 571, 1908; Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. **10**, 223, 1912.

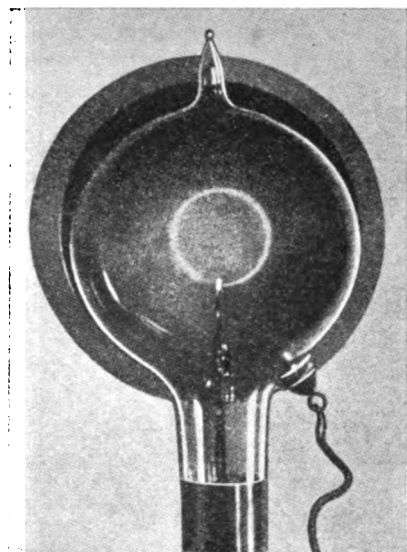
4) J. B. Johnson, Phys. Rev. **17**, 420, 1920 u. Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 701, 1922.

5) J. W. Buchta, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 581 1925.

1) H. J. Thibaud, Journ. de phys. et le Radium **10**, 161, 1929.

2) E. Brüche, unter Mitarbeit von W. Ende, Zeitschr. Phys. **64**, 185, 1930. Vgl. auch Petersen, Forschung und Technik S. 23.

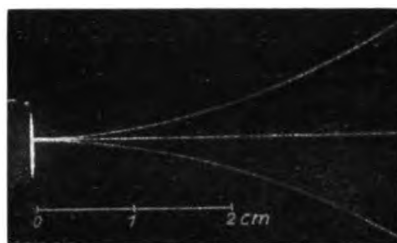
3) Gegenüber dem Vortrag muß in diesem Abriß eine abermalige starke Beschränkung vorgenommen werden.



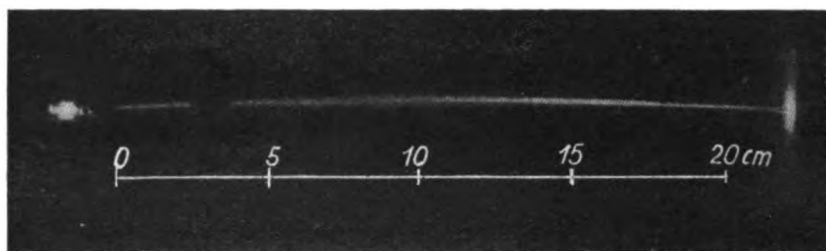
a) Wehnelt's Demonstrationsröhre mit Elektronenkreis 1904.



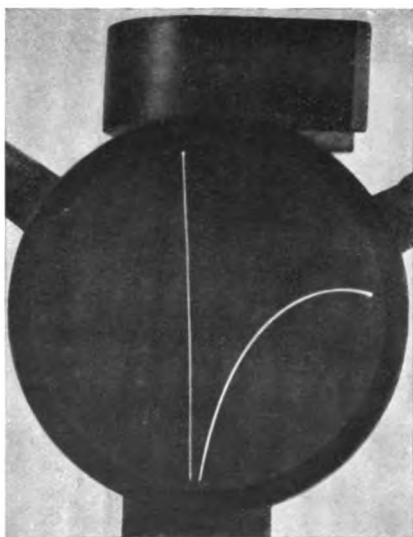
b) Villards Versuche zu Störmers Theorie 1906.



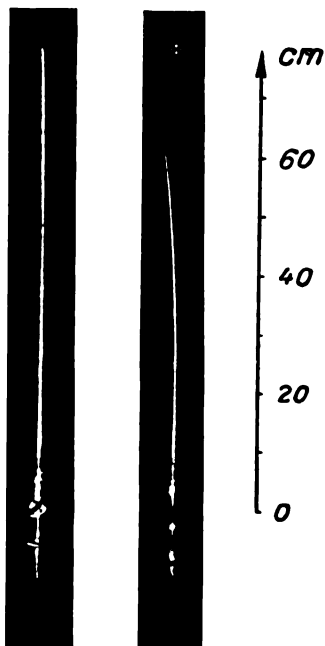
c) Strahlen von Westphals Versuchen 1908/1912.



d) Gaskonzentrierter Strahl der Johnsonschen Oszillographenröhre 1920/1922.
(Im eigenen Lichte vom Verf. photographiert.)



e) Fadenstrahl, unabgelenkt und durch einen Permanent-Hufeisenmagneten abgelenkt.



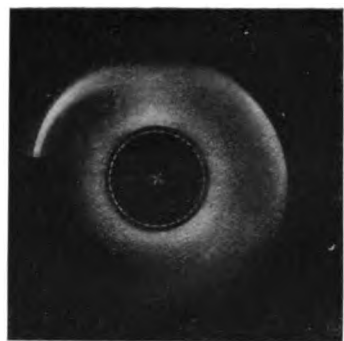
f) Fadenstrahl von 70 cm Länge im feldfreien Raum und im Erdfeld (Horizontal-Komponente).



a) Singuläre Kreisbahn in der Äquatorebene.



b) Bahnen in der Äquatorebene.



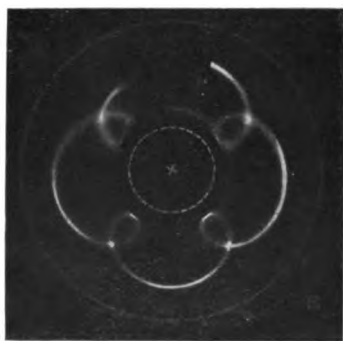
c) Singuläre Kreisbahn in der Äquatorebene und Annäherungsgrenze.



e) Schraubenbewegung der Elektronen.



f) Umkehr bei Annäherung an den Pol.



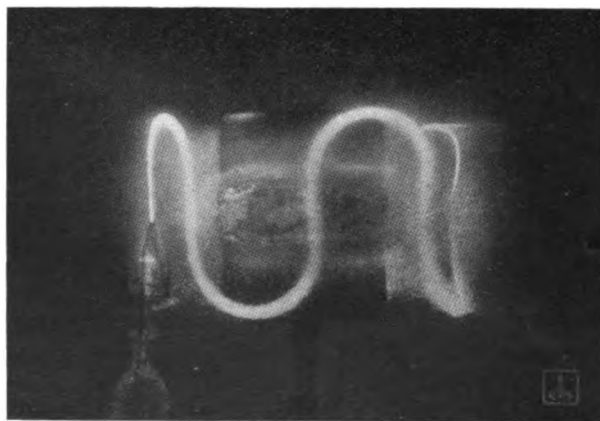
d) Periodische Bahn in der Äquatorebene.



g) Elektronentorus mit Auftreffzonen ohne Ringstrom.



h) Elektronentorus durch den äquatorialen Ringstrom verzerrt.



i) Einfachste periodische Raumbahn.

linien ein, so beschreibt es einen Kreis, dessen Radius ϱ mit der Feldstärke H und der Geschwindigkeit v in Zusammenhang steht:

$$H\varrho = \left(\frac{m}{e}\right)v. \quad (3)$$

Diese Gesetzmäßigkeiten über den Feldabfall im Dipolfeld und über die Elektronenbewegung im homogenen Felde bilden die Grundlage der Polarlichttheorie Störmers. Die mathematische Aufgabe besteht nun in der Festlegung der Bahnen, die das geladene Koruskel — speziell das Elektron — in diesem Felde ausführen kann; die physikalische Aufgabe besteht darin, die Ergebnisse der Rechnung auf die Erde anzuwenden und so zu Zusammenhängen zwischen Polarlichterscheinungen, dem Erdmagnetismus und der kosmischen Strahlung zu gelangen.

Uns soll hier außer dieser Hauptaufgabe der Theorie vorzugsweise die Frage interessieren, ob die theoretisch erhaltenen Bahnen und Gesetzmäßigkeiten über die Bahnen sich auch im Experiment ergeben. Um wenigstens einen Überblick über die mathematischen Ergebnisse des im einzelnen sehr schwierigen Problems zu erhalten — eine geschlossene Lösung des Systems der Differentialgleichungen ist nicht möglich — wollen wir so vorgehen, daß wir zwei einfache, aber wichtige Spezialfälle der Elektronenbewegung im Dipolfeld betrachten. Dann wollen wir gleichsam durch Zusammensetzung der Spezialfälle ein Bild des allgemeinen Falls zu erreichen suchen. Die beiden Spezialfälle sind: 1. Bewegung des Elektrons in der magnetischen Äquatorebene; 2. Bewegung nahe der Dipolachse unter kleinem Winkel zu den Kraftlinien.

3. Bahnen in der Äquatorebene. (Hierzu Tafel XXXIV.) Die Kraftlinien des Dipolfeldes stehen auf der durch den magnetischen Äquator gelegten Ebene senkrecht. Ein Elektron, das in dieser Ebene abgeschossen wird, bleibt demnach in dieser Ebene. Seine Bahnen kann man leicht konstruieren, denn nach den beiden Ausgangsgesetzen Gl. (1) und Gl. (3) gilt:

$$|\varrho| = \left(\frac{m}{e}\right)\frac{v}{M}r^3. \quad (4)$$

In Worten: Die Krümmung der Elektronenbahnen nimmt mit der dritten Potenz der Entfernung ab; die Elektronen werden um so mehr beeinflusst, je größer e und M und je kleiner m und v ist.

Will man die Bahnen experimentell erhalten, so braucht man eine Modellerde, wie ich sie mir aus einem kräftigen Elektromagneten herstellte, der in eine Kupferkugel eingekapselt war. Fig. 2 stellt den Magneten dar, von dem gezeigt

werden konnte, daß sein Feld in der Äquatorebene fast genau so wie das Dipolfeld abklingt

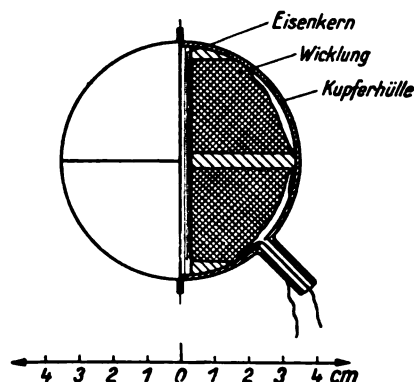


Fig. 2. Die Modellerde.

und dessen Kraftlinienbild, wie es Fig. 3 erkennen läßt, dem des Dipols sehr ähnlich ist.

Die wichtigste Bahn der Äquatorebene, ja die wichtigste aller Bahnen überhaupt, ist die singuläre Kreisbahn, die Bild a der Tafel XXXIV im Experiment zeigt. Sie wird auftreten, wenn

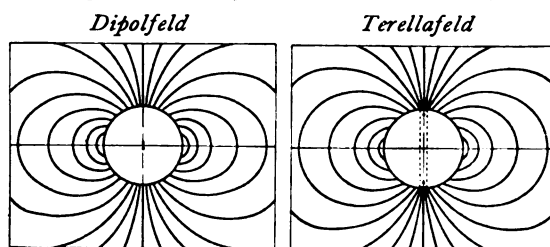


Fig. 3. Dipolfeld und Feld der Modellerde.

der Bahnkrümmungsradius ϱ gerade mit der Entfernung r übereinstimmt und der Krümmungsmittelpunkt gerade in den Dipol fällt. Für diesen speziellen Abstand c gibt Gl. (4)

$$c = \varrho = r = \sqrt{\left(\frac{e}{m}\right)\frac{M}{v}}. \quad (5)$$

Rechnen wir für die beim Versuch gewählte Größe von M und v den Wert c aus, so finden wir ihn bis auf wenige Proz., d. h. genügend genau mit dem theoretischen Wert übereinstimmend.

Von den übrigen Bahnen in der Äquatorebene sind in Bild b noch einige Beispiele gegeben¹⁾. Zu einer Figur zusammengezeichnet erhält man aus ihnen Fig. 4, die mit der entsprechenden theoretischen Figur praktisch vollständig übereinstimmt. — Es ist leider nicht möglich, näher auf eine Reihe interessanter Eigentümlichkeiten einzugehen, die an Hand dieser Zeichnung zu diskutieren wären, so: Die Bedeutung der

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Die Größenmarke ist bei Bild b versehentlich zu groß gezeichnet worden. Der Kugeldurchmesser beträgt 7 cm (vgl. Fig. 2).

Kreisbahn als asymptotische Bahn, als Grenze zwischen zwei Gruppen verschiedenartiger Bahnen, ihre Bedeutung für Dimensionsfragen usw. Hier sei nur noch eine Frage kurz behandelt: Die Elektronen können nach Fig. 4 nicht bis an den Dipol herangelangen. Wie weit ist die Annäherungsgrenze vom Dipol entfernt? Die

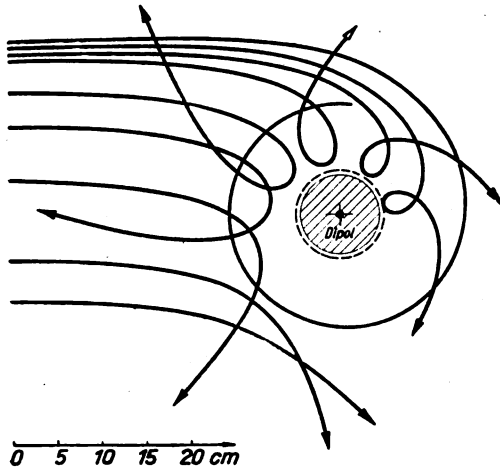


Fig. 4. Bahnen in der Äquatorebene.

Theorie gibt den entsprechenden Radius im Zusammenhang mit der Kreisbahn wie folgt an:

$$a = (\sqrt{2} - 1) c = 0,41 c. \quad (6)$$

Ein entsprechendes Experiment, das in Bild c der Tafel XXXIV dargestellt ist, und die Kreisbahn und die Annäherungsgrenze deutlich hervortreten läßt, führt auf die praktisch gleiche Zahlenbeziehung $a = 0,40 c$.

Erwähnt seien noch die periodischen Bahnen, die ganz innerhalb des „ c -Kreises“ verlaufen. Diese Bahnen, für die Bild d ein Beispiel gibt, sind zwar theoretisch recht interessant, für die Wechselwirkung zwischen Erde und Sonne aber bedeutungslos, denn unsere Sonne steht weit außerhalb des c -Kreises der Erde, der — wir werden auf den Vergleich der Verhältnisse im Kosmos und im Modell im Abschnitt 5 näher eingehen — über Mondentfernung hinaus liegt.

4. Elektronenbahnen nahe der Dipolachse. Während wir bei dem ersten Spezialfall die Bewegung der Elektronen senkrecht zu den Kraftlinien verfolgten, wollen wir jetzt die Bewegung studieren, die vorzugsweise längs den Kraftlinien erfolgt.

Bei Elektronenbewegung schräg zu den Kraftlinien wird man sich die Geschwindigkeit zweckmäßigerweise nach zwei Komponenten zerlegt denken, von denen die eine in Richtung der Kraftlinien, die andere senkrecht zur Richtung der Kraftlinien liegt. Die erste Komponente

bleibt durch das Feld unbeeinflusst, das Elektron schreitet also längs der Kraftlinie fort. Die zweite Komponente führt zu einer Kreisbewegung, das Elektron windet sich also um die Kraftlinie.

Ist das Feld homogen, so entsteht auf diese Weise die bekannte Bewegung des Elektrons längs einer Schraubenlinie. Auch bei wenig anwachsendem Felde kann man die Bahn als Schraubenlinie veränderlicher Ganghöhe bezeichnen. Für diese Bahnformen, die in der Nähe der Dipolachse (in größerer Entfernung vom Ursprung) auftreten werden, gibt Bild e zwei Beispiele.

Würde man den Strahl, der in Bild e, rechts, dargestellt ist, weiter verfolgen, so würde man eine zunächst unerwartete Erscheinung finden. Bei fortschreitender Annäherung an den Dipol tritt nämlich schließlich ein gänzlich Verschwinden der fortschreitenden Bewegungskomponente ja sogar eine rückläufige Bewegung der Elektronen ein. Diese Erscheinung, die theoretisch

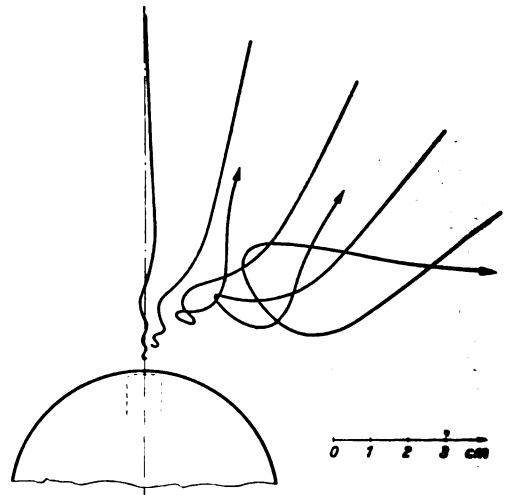


Fig. 5. Entwicklung einer rückläufigen Bahn bei Einschub unter verschiedenen Winkeln gegen den Dipol.

genau studiert ist, ist im Bild f ebenfalls im Experiment gezeigt. — Wie sich die rückläufige Bahn entwickelt, wenn man den Strahl in verschiedener Weise gegen die Dipolachse einschießt, erläutert an Hand zusammengezeichneter experimenteller Kurven Fig. 5.

5. Das allgemeine räumliche Problem. Die beiden behandelten Spezialfälle ergeben die wichtige Tatsache, daß in der Äquatorebene um den Dipol herum ein elektronenfreies Gebiet gelegen ist, daß längs der magnetischen Achse ein Elektron unabgelenkt den Dipol erreichen wird, und daß es in den Zwischengebieten sich dem Dipol um so mehr anzunähern vermag, je geringer der Winkel zwischen Bahn und Kraftlinie ist. Mit anderen Worten: Den Dipol umgibt ein zur



Fig. 1. Gesamtansicht der Apparatur 1.



Fig. 2. Gesamtansicht der Apparatur 2.

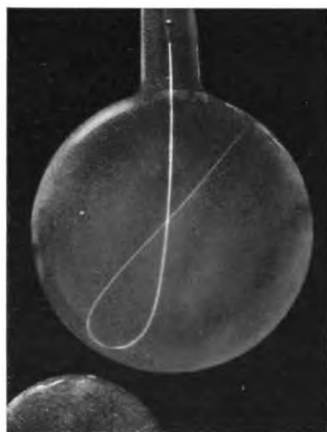


Fig. 3. Rückkehrende Bahn.



Fig. 4. Rückkehrende Bahn.

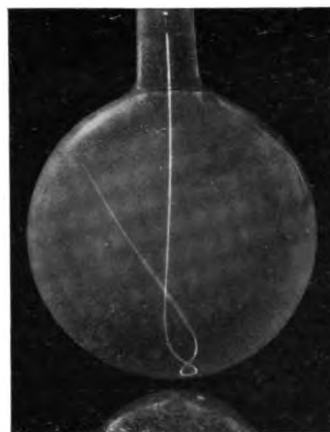


Fig. 5. Rückkehrende Bahn.

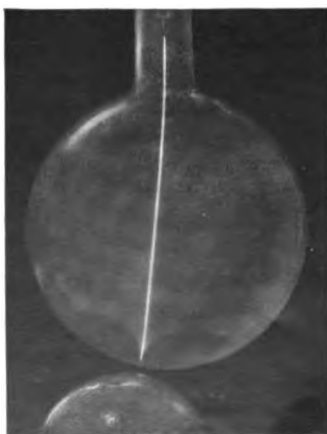


Fig. 6. Elektronentorus.

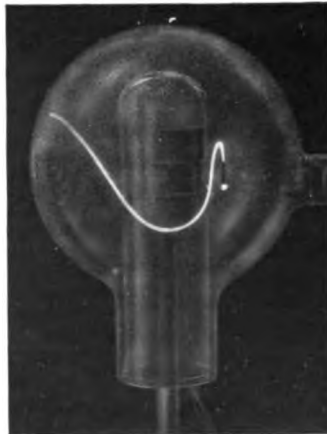


Fig. 7. Nichtperiodische Bahn.

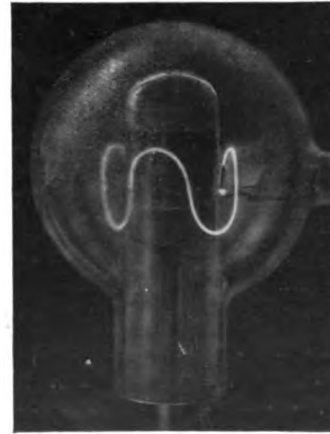


Fig. 8. Periodische Bahn.

magnetischen Achse symmetrischer, wulstartiger Raum, in den Elektronen nicht gelangen können. Einen solchen „Elektronentorus“ für ein breites Strahlenbündel, das aus einer relativ geringen Entfernung kam, zeigt Bild g im Experiment¹⁾.

Bevor wir dazu übergehen können, die Bedeutung des Elektronentorus für Polarlicht und Weltraumecho zu erläutern, müssen wir erst die Frage beantworten: Ist denn unsere stillschweigende Annahme richtig, daß die an sich doch sehr ausgedehnte Erdoberfläche gegenüber dem Elektronentorus der kosmischen Strahlung als klein anzusehen ist? Oder sind nicht etwa die kosmischen Strahlen so durchdringend, daß sie die Erdoberfläche an allen Punkten treffen können, d. h. daß der Begriff des Elektronentorus für diesen Fall seinen Sinn verliert? Der Radius der elektronenfreien Kreisfläche in der Äquatorebene war nach Gl. (6) $a = 0,41 c$, und für kosmische Strahlen von 0,98 Lichtgeschwindigkeit wird nach Gl. (4) der Radius der singulären Kreisbahn $c = 916 \cdot 10^8$ km. Es ergibt sich also, daß bei unserer Erde die Grenze zwischen elektronenfreiem und elektronenerfülltem Gebiet über Mondentfernung hinaus liegt.

Daß die Erde von dem elektronenfreien Raum der Theorie tatsächlich umgeben ist, ist der Grund dafür, daß wir Nord- und Südlichter, nicht aber entsprechende Erscheinungen am Äquator beobachten. — Auch das Ergebnis der Theorie, daß der Auftreffwinkel der Elektronenstrahlen (gegen die magnetische Achse gemessen) nur sehr gering ist, bestätigt das Experiment. Wir müssen uns nämlich, um ein dimensionsgerechtes Bild zu bekommen, unsere Modellerde auf unter 1 mm verkleinert denken, wobei der Auftreffwinkel nach dem Experiment dann sehr klein wird. Der Winkel dagegen, unter dem auf der Erde das Häufigkeitsmaximum der Polarlichter liegt, beträgt 20° . Doch läßt er sich mit der Theorie in Einklang bringen, wenn man die magnetische Wirkung des um die Erde parallel zum Erdäquator flutenden Elektronenstroms berücksichtigt. Die Richtigkeit dieser Bemerkung Störmers verdeutlicht unser Bild h, bei dem dieser Elektronenstrom durch einen in einem Kreisring fließenden Strom ersetzt ist.

Die kürzlich beobachteten sehr langen Zeiten, nach denen Echos elektromagnetischer Signale aus dem Weltraum zurückkehren, haben die Vermutung nahegelegt, daß es sich hier um eine Reflexion an der Grenzfläche des Elektronentorus handele. Diese Erklärung Störmers hat gegenüber anderen Erklärungsweisen den Vor-

1) Es muß erwähnt werden, daß der hier im Experiment gezeigte Elektronentorus nicht voll dem mathematischen Begriff entspricht; die mathematische Grenzfläche liegt der Modellerde näher.

zug, sich zwanglos aus der bestehenden Theorie zu ergeben.

Auch für das „Weltraumecho“ ist also der Elektronentorus bzw. der Elektronenringstrom um den Äquator von größter Bedeutung. Wir wollen daher mit der Betrachtung der periodischen Raumbahnen, deren Gesamtheit den Ringstrom bedingt und die gegenüber der Erde die Torusgrenzfläche bilden, unsere Übersicht abschließen. Die periodischen Bahnen, deren jede gleichsam als „Asymptote“ einer Schar von der Sonne kommender Elektronenstrahlen behandelt werden kann, seien durch ein besonders charakteristisches Beispiel erläutert. Diese Bahn ist in Bild i dargestellt. Wie sie zustande kommt, macht man sich leicht an Hand des Dipolkraftlinienbildes klar. Das von der Äquatorebene aufsteigende Elektron läuft zunächst in Richtung der Kraftlinie und bleibt damit unbeeinflusst. Mit zunehmendem Abstand macht sich mehr und mehr eine seitwärts abkrümmende Kraft geltend, die durch das Umbiegen der Kraftlinien gegen den Pol des Dipols bedingt ist. — Außer diesen einfachsten periodischen Raumbahnen gibt es noch unermesslich viele andere, wunderlich geformte Bahnen, von denen ein kleiner Teil jetzt teils durch Störmers neueste Rechnungen¹⁾, teils durch Experimente der geschilderten Art gefunden ist.

1) Diese Untersuchung Herrn Störmers wird in der Zeitschr. f. Astrophys. erscheinen.

E. Brüche und W. Ende (Berlin), Demonstrationsversuche zu Störmers Polarlichttheorie. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit Tafel XXXV.

Im Anschluß an den auf der Königsberger Tagung gehaltenen Vortrag¹⁾ über Experimente zu Störmers Polarlichttheorie wurden zwei Apparaturen vorgeführt, die zwei spezielle, aber wichtige Bahntypen der Theorie zu demonstrieren gestatten. Wir entsprechen einem mehrfach geäußerten Wunsche, indem wir anschließend einige Angaben und einige Photographien dieser Apparaturen veröffentlichen.

Allgemeine Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung besteht bei beiden Apparaturen aus einer Elektronenstrahl-Röhre, der Schaltanordnung mit Strom- und Spannungsquelle, und dem Elektromagneten, der die magnetische Erde vertritt.

Die Elektronenstrahl-Röhre enthält eine Oxydkathode der von Ende angegebenen Bauart. Das senkrecht von der Kathodenfläche ausgehende

1) E. Brüche, die vorhergehende Arbeit in dieser Zeitschrift.

Elektronenbündel erhält seine Beschleunigung von 100—200 Volt auf dem ca. 3 mm langen Wege in das Innere der kegelförmig ausgebildeten Anode und tritt durch eine feine Öffnung in der Kegelspitze in den Beobachtungsraum. Die Röhren wurden unter dauerndem Pumpen einige Stunden bei $\sim 450^{\circ}\text{C}$ ausgeheizt, mit Argon von ca. 10^{-3} mm Quecksilber-Druck¹⁾ gefüllt und dann von der Pumpe abgeschmolzen. Die Spannungs- und Stromquellen bestehen aus zwei Anodenbatterien von je 100 Volt zur Beschleunigung der Elektronen und einem Akkumulator von 2 Volt zum Betrieb der Glühkathode. Der Heizstrom, der vom Akkumulator geliefert wird, läßt sich durch einen Widerstand regulieren. Er beträgt rund 3 A, wobei die Gesamtemission die Größe einiger Milliampere erreicht.

1. Annäherung eines Elektronenstrahls an den magnetischen Pol. Gelangen Elektronen, die von der Sonne ausgehen, in das magnetische Feld der Erde, so werden sie unter günstigen Bedingungen in die Polargebiete unserer Erde geleitet, wo sie als Nord- bzw. Südlichter beobachtet werden. Die Annäherung an die Pole erfolgt dabei im allgemeinen auf Kurven, die sich als geodätische Linien um Kraftlinienkegel schlingen. Die Eigentümlichkeit geodätischer Linien auf einem Kegel ist es, die Spitze des Kegels (in diesem Falle den magnetischen Pol) nicht zu erreichen, sondern umzukehren. Die Annäherung an den Pol erfolgt um so weitgehender, je kleiner die Öffnung des umschlungenen Kraftlinienkegels ist, d. h. je mehr die Anfangsrichtung des Strahles mit der Kraftlinienrichtung übereinstimmt.

Aufgabe der ersten Apparatur (Fig. 1) ist es, die rückläufige Bahn des Elektronenstrahls bei Annäherung an den magnetischen Pol und ihre Entwicklung bei Änderung der Anfangsbedingungen zu zeigen. Dazu ist die magnetische Erdkugel durch eine Stromspule mit Eisenkern nachgebildet, deren magnetisches Moment durch Regulierung der Stromstärke geändert werden kann. Die kugelförmige Elektronenstrahl-Röhre ist über dem in einen Globus eingeschlossenen Elektromagneten angeordnet. Zur bequemeren Durchführung der Experimente verschieben wir nicht den Elektronenstrahl, der von oben her in das Feld eindringt, gegen den feststehenden Erdmagneten, sondern bewegen letzteren unter der feststehenden Elektronenstrahl-Röhre fort. Man erhält so z. B. die in Fig. 3—5 dargestellten Bil-

der. — Stimmt die Anfangsrichtung des Strahls mit der magnetischen Achse überein, so bleibt der Elektronenstrahl unabgelenkt, bis er auf die Glaswand trifft. Man sieht dann im Scheine der zerstreuten Elektronen den elektronenfreien Raum (Elektronentorus) angedeutet (Fig. 6).

Symmetrische periodische Bahn um die magnetische Erdkugel. Gehen die Elektronenstrahlen unter bestimmten speziellen Richtungen von der Sonne aus, so werden sie durch das magnetische Feld unserer Erdkugel zu räumlichen Bahnen gebogen, die in der Nähe der magnetischen Äquatorebene die Erdkugel umkreisen. Die Gesamtheit dieser Bahnen bildet einen Ringstrom, der auf das magnetische Feld an der Erdoberfläche zurückwirkt und vermutlich mit dem Herabrücken der Polarlichter in mittleren Breiten in Zusammenhang steht. Die periodischen Ringbahnen um den magnetischen Äquator können als Asymptoten der einzelnen von der Sonne her kommenden Bahnen betrachtet werden.

Die Aufgabe der zweiten Apparatur (Fig. 2) ist es, eine der einfachsten dieser Bahnen, die zur Äquatorebene symmetrisch sind, zu zeigen. In die Öffnung eines, wie ein Dewargefäß geblasenen Glaskolbens ist ein Elektromagnet eingeführt, bei dem durch Anbringung zweier Eisenkappen über den Polen das Feld in der Äquatorebene besonders verstärkt ist. Parallel zu der Achse dieses Magneten, der unsere Erdkugel darstellen soll, und senkrecht zu seiner Äquatorebene wird ein Elektronenstrahl abgeschossen, wie es Fig. 7 und 8 zeigen. Es bildet sich bei richtiger Wahl der Spulenstromstärke, d. h. bei richtiger Wahl des magnetischen Momentes eine der erwähnten einfachen Bahnen aus.

Hans Bartels (Danzig), Über das Grenzkontinuum der Natriumnebenserien¹⁾.

Wenn man im Vakuum einen Bogen zwischen einem Eisenklotz und metallischem Natrium brennen läßt, so bildet sich um den eigentlichen Bogen eine leuchtend grüne Aureole aus, die das Bogenspektrum des Natriums mit großer Intensität emittiert. Schon früher ließ sich zeigen, daß sich mit dieser Lichtquelle die Natriumnebenserien bis ins Grenzkontinuum hinein verfolgen lassen²⁾. Die Intensität des Kontinuums läßt sich durch geeignete Konstruktion des Bogens so weit steigern, daß man ohne Schwierigkeiten den Übergang der diskontinuierlichen Linienfolge der Serie in das Grenzkontinuum mit Hilfe von Apparaten großer Dispersion genau

1) Zur Erzeugung eines helleuchtenden fadenförmigen Strahles muß Gasdruck, Emission und Elektronengeschwindigkeit in bestimmter Beziehung zueinander stehen. Hierüber und über weitere Einzelheiten der Herstellung der Röhren werden wir an anderer Stelle berichten.

1) Kurzer Auszug. Ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst in der Zeitschr. f. Phys.

2) H. Bartels, Zeitschr. f. Phys. 25, 389 (Fig. 5), 1924.

beobachten kann. Die Aufnahmen wurden mit einem Zeiss'schen Dreiprismenapparat gemacht, der in dem betreffenden Spektralgebiet eine Dispersion von 5 Å/mm hatte.

Nach Beobachtungen von Paschen¹⁾ an He-Serien und von Herzberg²⁾ an der Balmer-Serie setzt sich das Grenzkontinuum als rasch abklingender Untergrund bis in die Linienfolge der Serie hinein fort. Auch die Aufnahmen an Natrium schienen diesen Befund zunächst zu bestätigen. Photometerkurven des Übergangsgebietes zeigten jedoch deutlich, daß dieser „Untergrund“ jedenfalls in dem vorliegenden Fall durch das Einschalten der „verbotenen“ Übergänge entsteht. Wie Kuhn³⁾ bei der Absorption im elektrischen Feld beobachtet hat, werden auch hier in der Emission durch die gleiche elektrische Störung die verbotenen Übergänge um so leichter eingeschaltet, je höher der Ausgangsterm liegt. Je näher man dem Serienende kommt, in desto stärkerem Maße werden deshalb die Zwischenräume zwischen den normalen Serienlinien durch derartige „verbotene“ Linien ausgefüllt.

Diskussion.

Herr Joos (Jena): Wie verhält es sich mit dem Eingreifen des Grenzkontinuums beim Wasserstoff, wo derartige verbotene Übergänge nicht in Frage kommen?

Herr Bartels: Aus den Messungen bei Herzberg ist m. E. auf die Existenz eines Eingreifens des Kontinuums nicht zu schließen. Denn die Intensität zwischen den Linien hebt sich bei den Herzbergschen Photogrammen erst von dem Punkt an, wo die Linien selbst ineinander fließen. Hier ist also der „Untergrund“ durch die natürliche Breite der Linien vorgetäuscht.

1) F. Paschen, Berl. Ber. 1926, 135.

2) G. Herzberg, Ann. d. Phys. **84**, 565, 1927.

3) H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **61**, 805, 1930.

Gerhard Kirsch (Wien), Zur Kritik der geologischen Zeitmessung.

Ich habe vor 8 Jahren einen Wert für das Verhältnis der Halbwertszeiten von Uran und Thorium und damit auch für die Halbwertszeit des Thoriums angegeben, der auf Grund von Analysen Uran und Thorium gleichzeitig enthaltender Mineralien indirekt berechnet war. Dieser Wert, der mit den von Heimann und Mc Coy angegebenen, experimentell bestimmten übereinstimmt, wurde in der deutschen Literatur (Meyer-Schweidler, Handbücher) inzwischen aufgenommen; in der angelsächsischen Literatur dagegen wird bis heute die ca. 30 Proz. niedrigere, ältere Bestimmung von Rutherford und Gei-

ger ausschließlich bei Altersbestimmungen von Mineralien verwendet. Ich habe daher — in dieser Richtung in Wien in Gang befindlichen Arbeiten vorgehend — in diesem Frühjahr eine vorläufige direkte Bestimmung der Zahl der α -Teilchen aus Thorium unternommen, die entsprechend der geringen Anzahl gezählter Teilchen nur eine Genauigkeit von einigen Prozenten erreicht, aber zur Entscheidung zwischen den beiden erwähnten Werten der Thoriumhalbwertszeit hinreicht. Das Ergebnis stimmt vollkommen mit dem von Mc Coy erhaltenen ($T_{Th} = 1,8 \cdot 10^{10}$ Jahre) überein. Der Gehalt des verwendeten, 16 Jahre alten Thoriumpräparates an Folgeprodukten wurde durch Vergleich der Zusammensetzung der Strahlung mit der von Pechblende und Thorit bekannter Zusammensetzung nach einer neuen Methode kontrolliert. Die verwendeten Mengen, 1–2 mg, wurden mittels Mikrowaage genauer als auf 1 Proz. bestimmt. Die Zählung der α -Teilchen wurde mit dem Röhrenelektrometer von Ortner und Stetter ausgeführt. Kontrollzählungen mit einem Uranpräparat gaben genau den erwarteten Wert.

Die zweite Mitteilung, die ich zu machen habe, betrifft die Zuverlässigkeit von Altersbestimmungen an Pechblenden aus Pegmatiten. Das am meisten untersuchte Vorkommen von diesen sind die Bröggerite von Raade und Moß, über die ich wiederholt geschrieben habe. Dafür, daß die aus den Blei-Uran-Verhältnissen berechneten Alterswerte bei den Bröggeriten volles Vertrauen verdienen, was ich in dem Buch „Geologie und Radioaktivität“ ausführlich auseinandergesetzt habe, wäre noch anzuführen, daß vor allem der Thorgehalt mit dem Alter ähnlich rhythmischen Verlauf zeigt, wie die Häufigkeit der Kristalle. Er fällt dauernd während der ersten ausgesprochenen Bröggeritbildungsperiode, die etwa 30 Millionen Jahre umfaßt, springt dann unvermittelt auf nahezu den ursprünglichen Betrag und nimmt mit abnehmendem Alter wieder stetig den gleichen Zeitraum hindurch ab. Aus der folgenden Zeit liegen dann zu wenig Analysen vor, um Sicheres sagen zu können, aber die Fortsetzung des Rhythmus ist angedeutet. Solche ausgesprochene Gesetzmäßigkeiten beweisen, daß die Altersunterschiede der Bröggerite reell sind. Bei den Thorianiten von Ceylon, von denen allerdings nur ungefähr 20 Analysen vorliegen, scheinen die Verhältnisse bis in Einzelheiten analog zu sein.

Um nun zu prüfen, ob sich die bei den Bröggeriten gewonnenen Ergebnisse auf andere Vorkommen übertragen lassen, haben wir in Wien mit einer ähnlichen Untersuchung der ostafrikanischen Morogoroerze begonnen. Hier scheinen aber die Verhältnisse ganz anders zu liegen. Wir

fanden bis jetzt, daß von 6 Kristallen zwar alle wenigstens einen Kern enthielten, der das Pb/U -Verhältnis $0,091 \pm 1$ Proz. ergab. Die äußere Schale — ich spreche hier nicht von der gelben Verwitterungskruste, sondern von der äußeren Hälfte der augenscheinlich unveränderten, gesunden Pechblendensubstanz — wies aber bei zwei Kristallen einen höheren Wert auf, beim ersten nur um 2 Proz., beim zweiten dagegen um 30 Proz. Da nun die Hülle nicht älter sein kann als der Kern — das Umgekehrte wäre ja denkbar — so muß hier eine teilweise Veränderung äußerlich gesund erscheinender Pechblende stattgefunden haben. Sie bestand wohl vor allem in einer Entfernung von Uran.

Hieraus folgt, daß man einer Altersbestimmung eines pegmatitischen Pechblendenvorkommens, auch wenn das Atomgewicht des Bleies kontrolliert wurde, nur dann Vertrauen schenken darf, wenn entweder eine genügende Zahl von Einzelkristallen analysiert wurde oder ein Einzelstück durch Zerlegung in mehrere Proben auf seine Homogenität geprüft wurde. Meines Wissens ist dies bei der Pechblende von Keystone ($Pb/U = 0,226$) nicht der Fall. Die karelischen Pechblenden, von denen fünf Analysen verschiedener Fundorte vorliegen, streuen wiederum so stark (0,17—0,33), daß ich große Bedenken trage, ihr Alter als dem Pb/U -Verhältnis entsprechend anzunehmen. Eine Kontrolle der Homogenität liegt auch hier nicht vor. Neben den Brögeriten von Moß können daher, von jüngeren Mineralien abgesehen, nur die west-norwegischen und kanadischen Pechblenden, von denen genügend übereinstimmende Analysen vorliegen, als gesicherte Altersbestimmungen gelten. Damit liegt die unterste Grenze des Alters der Erde, soweit dieselbe heute durch radioaktive Altersbestimmungen gezogen werden kann, bei 1,2 Milliarden Jahren. Aus dem australischen Präkambrium haben wir zwar vier gut zusammenstimmende Analysen von recht verschiedenartigen Mineralien mit den Bleiverhältnissen um 0,19, aber hier sollten doch wohl noch Bestätigungen abgewartet werden.

Drittens möchte ich mir noch zur Deutung der Blei-Uran-Verhältnisse der amorph gewordenen Salze schwacher Säuren, der Silikate, Erdsäuremineralien usw., eine Bemerkung erlauben. Diese Mineralien ergeben im Gegensatz zu den Pechblenden, deren Bleiverhältnisse nur in beschränktem Bereiche streuen, Schwankungen der Pb -Verhältnisse fast von Null bis ungefähr zu dem den Pechblenden, mit denen sie zusammen vorkommen, entsprechenden Werte. Auch vereinzelte sehr viel höhere Werte kommen gelegentlich vor. Ich möchte vorschlagen, es mit der Hypothese zu versuchen, daß diese Mineralien,

sobald sie verändernden äußeren Einflüssen erliegen, infolge der langen Zeiträume, um die es sich handeln muß, — meist wohl Jahrtausenden — sehr oft bis zu einem neuen chemischen Gleichgewicht verändert werden und ihren gesamten Bleigehalt einbüßen. Das heute von uns gefundene Bleiverhältnis würde dann in vielen Fällen die Zeit des letzten Angriffes auf diese Mineralien, die Zeit einer erhöhten Temperatur, also wohl magmatischer Tätigkeit in entsprechender Tiefe bezeichnen. Die auffallende Häufung von Bleiverhältnissen metamikter, d. i. amorpher, ursprünglich aber kristallisierter Mineralien aus allen Teilen der Erde um bestimmte Werte — 0,04, worauf schon A. C. Lane hinwies, 0,067 usw. — würde uns dann auf eine weltweit verbreitete Erhöhung der inneren Tätigkeit unseres Planeten zu gewissen Zeiten aufmerksam machen. Der Vergleich dieser Angaben mit anderen Äußerungen der inneren Kraftquellen erlaubt dann auch die Bleiverhältnisse, welche uns sicher keine Schlüsse auf das Alter von Mineralien gestatten, für die geologische Zeitmessung fruchtbar zu machen.

Erich Regener (Stuttgart), Über die durchdringende Komponente der Ultrastrahlung, festgestellt durch Absorptionsmessungen im Bodensee. (Auf Wunsch des Verfassers in der kombinierten Sitzung am 9. September vorgelesen durch Herrn W. Kaufmann.)

Im Herbst 1928 wurde durch Versenkung einer Ionisationskammer mit registrierendem Elektrometer im Bodensee festgestellt, daß jenseits der bisher bekannten Komponenten der Ultrastrahlung noch ein ganz durchdringender Anteil existiert, der (für senkrechte Inzidenz der Strahlung gerechnet) einen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 1,8 \cdot 10^{-4}/\text{cm H}_2\text{O}$ ergibt. Die daraus nach den bekannten Formeln für die Compton-Streuung berechnete Wellenlänge liegt in der Nähe derjenigen, die für den Zerfall eines Protons ausgerechnet wird (vgl. Naturw. 17, 183, 1929).

Das damals erhaltene Resultat wurde durch neue Messungen im Winter 1929/30 gegen den Einwand sichergestellt, daß etwa eine mit der Tiefe abnehmende Radioaktivität des Bodenseewassers die Existenz der ultraharten Komponente vorgetäuscht haben könnte. Zu diesem Zwecke befand sich der früher benutzte Registrierapparat im Innern eines großen, 2,5 m im Durchmesser haltenden eisernen Kessels, der, mit Wasser von der Oberfläche des Sees gefüllt, in die verschiedenen Wassertiefen bis 237 m versenkt wurde. Die mitgeführte Wasserschicht im Innern des Kessels schützte dabei den Registrierapparat vor der Einwirkung einer eventuellen Radioaktivität

des äußeren Wassers in den verschiedenen Tiefen. Die erhaltene Absorptionskurve stimmt mit der von 1928 sehr gut überein, nur die Restionisation in der größten Tiefe war diesmal ein wenig höher. Das Bestehen einer ultraharten Komponenten der Höhenstrahlung kann also nicht mehr angezweifelt werden. Auch die Radioaktivität des Bodenseewassers in verschiedenen Tiefen wurde in der Zwischenzeit nach der Emanationsmethode möglichst genau gemessen. Sie ergab sich kaum verschieden von derjenigen des destillierten Wassers.

In allerletzter Zeit wurden noch Messungen mit einem Zählrohr nach Geiger-Müller ausgeführt, mit dem also nicht wie bei den früheren Versuchen die Intensität der Strahlen durch die Ionisation bestimmt, sondern die Zahl der von der Strahlung ausgelösten Elektronen festgestellt wurde. Die ganze Anordnung wurde wieder in den erwähnten Schutzkessel eingebaut und arbeitete vollkommen automatisch. Das Zählrohr arbeitete auf einen Röhrenverstärker, dieser auf eine Zähluhr, deren Stand jede Stunde auf einer rotierenden photographischen Platte festgehalten wurde. Die bisher von 43 bis 235 m Wassertiefe durchgeführten Messungen zeigen, daß auch nach dieser Methode die ultraharte Komponente sich bis zu den größten Tiefen durch Abnahme der stündlich registrierten Elektronenzahlen dokumentiert. Die durch die Ungunst der Witterung der letzten Wochen stark gestörten Messungen werden zur Zeit fortgesetzt.

Mit derselben Ionisationskammer, mit der im Bodensee in großen Tiefen gemessen wurde, hat Herr Walter Kramer im Februar 1929 vom Eise des Alpsees bei Immenstadt im Allgäu aus die ersten 20 m Wassertiefe genau durchgemessen, die im Bodensee aus verschiedenen Gründen nicht gemessen werden konnten. Die Analyse der ganzen Absorptionskurve von 0—235 m Wassertiefe führt Herr Kramer zur Zeit mit Hilfe der von Herrn Kulenkampff angegebenen Formeln durch.

Diskussion.

Herr Fürth (Prag): Die Strahlung kann, exakt ausgedrückt, nicht durch Zerstrahlung eines Protons allein entstehen, sondern nur durch gegenseitige Vernichtung eines Protons und eines Elektrons (wegen des Satzes von der Erhaltung der elektrischen Ladung). Da die dabei freiwerdende Energie einfach gleich ist dem Produkt der zerstrahlten Massen mit dem Quadrat der Lichtgeschwindigkeit, kommt es praktisch bei der Berechnung der Wellenlänge der Strahlung auf dasselbe hinaus, ob man sie als Zerstrahlungsprodukt eines Protons allein oder eines Protons und eines Elektrons auffaßt.

Immenstaad/Bodensee, 29. August 1930.

E. Steinke (Königsberg), Die Übergangseffekte der kosmischen Ultrastrahlung bei Variation des Absorptionsmediums. (Mit Tafel XXXVI.)

Über das Verhalten von Stoffen verschiedener Ordnungszahl gegenüber der Ultrastrahlung hat bereits im Jahre 1927 Herr Hoffmann¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, deren außerordentlich interessante und weitreichende Ergebnisse Sie im wesentlichen in Fig. 1 sehen. Bei Anwendung verschiedener Panzermaterialien ist die gemessene Strahlungsintensität bei äquivalenten Absorberdicken verschieden groß. Die Absorptionskurven ziehen sich erst bei mehr als 10 cm Bleiäquivalent zusammen, ordnen sich aber dort nach dem Atomgewicht, so daß diese Unterschiede von Hoffmann der verschiedenen Streuung in den betreffenden Elementen zugeschrieben und nicht mehr durch den eventuellen Radiumgehalt der Schirmsubstanzen erklärt wurden, der sich außerdem daraus noch zu rund zwei Größenordnungen kleiner ergab als bisher angenommen (10^{-14} gegenüber 10^{-12} g Radium pro g Substanz). Soweit die Strahlung mit mehr als 10 cm Bleiäquivalent gefiltert worden ist, kann man den Hoffmannschen Kurven voll und ganz zustimmen, nicht aber in dem ersten Bereich geringerer Absorption, weil dort eventuell die normale radioaktive Umgebungsstrahlung die gesuchten Effekte der Ultrastrahlung verwischt haben könnte (von den bei Absorptionsdicke null vorhandenen 4,3 I sind nur etwa 1,3 I durch die Ultrastrahlung und 3 I durch die Strahlung der Wände und Decke des Arbeitsraumes hervorgerufen). Meine Schweizer Messungen aus dem nächsten Jahre²⁾ brachten dann einen weiteren Beweis dafür, daß die gemessene Strahlungsintensität stark vom Absorptionsmaterial abhängt und bestätigten experimentell den von Hoffmann³⁾ aus theoretischen Überlegungen vorhergesagten „Sprung“ in der Absorptionskurve beim Übergang von einem zum anderen Absorptionsmedium (Fig. 2). Während die Luft- oder Eisenwerte für sich die wahren Absorptionskoeffizienten der Ultrastrahlung geben, erhält man beim Übergang von Luft nach Eisen z. B. einen vielmals stärkeren Abfall, der als durch die Absorption der Luftstreustrahlung hervorgerufen gedeutet wurde. Von den bisherigen Angaben über die Absorptionskoeffizienten der Ultrastrahlung konnte man demnach nur diejenigen als richtig anerkennen, die in homogenen zur Sättigung der Streustrahlung ausreichenden Absorptionsmedien

1) G. Hoffmann, Ann. Phys. **82**, 413, 1927. Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft **4**, 1, 1927.

2) E. Steinke, Zeitschr. f. Physik **48**, 667, 1928.

3) G. Hoffmann, l. c.

bestimmt waren, nicht dagegen die in Übergangszonen gefundenen Werte.

Bei meinen Schweizer Messungen zeigte sich neben jenem „Hoffmannschen Übergangseffekt“ noch ein neuer Effekt: Die Absorptionskurve bei

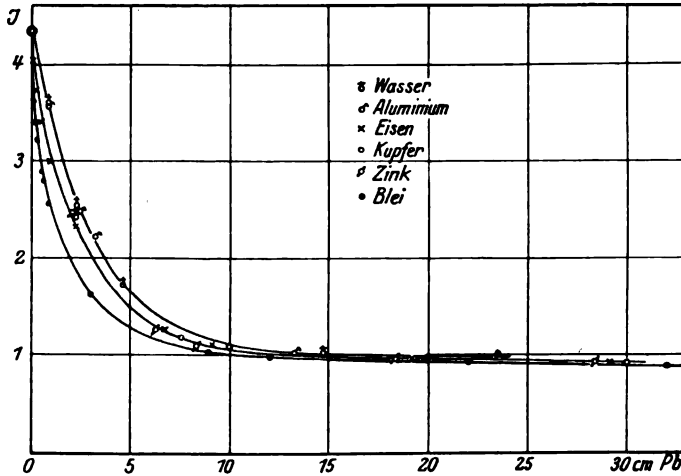


Fig. 1. Zusammenhang zwischen Ionisation und Absorber (G. Hoffmann).

Eisen (nach Luft) nahm nicht den erwarteten Verlauf, sondern krümmte sich gerade umgekehrt, was ich durch in dem Eisen neu ausgelöste Streustrahlung zu deuten suchte.

Es schien mir nun wichtig, diese beiden Übergangseffekte einer eingehenden Prüfung zu unterziehen und eine solche wird zur Zeit im Königsberger Ersten Physikalischen Institut durch Herrn Schindler ausgeführt¹⁾.

An die dazu notwendige Versuchsanordnung wurden ganz besondere Anforderungen in bezug auf die Meßgenauigkeit gestellt. Handelte es sich doch hierbei darum, Effekte zu messen, die nur innerhalb weniger Hundertstel J und darunter lagen und noch dazu, während die Ultrastrahlung selber Schwankungen von ähnlicher Größe und darüber (infolge Barometeränderungen oder aus anderen Gründen) ausführte. Ein einfaches Summieren über viele Stunden gibt auch nicht

1) Die Messungen von Myssowski und Tuwim, Zeitschr. f. Physik 50, 273, 1928, kurz nach meiner Schweizer Arbeit veröffentlicht, behandeln unter anderem auch den erstgenannten Hoffmannschen Übergangseffekt, bemerken dagegen von dem zweiten vom Verfasser entdeckten Effekt nichts. Sie zeigen sonst im wesentlichen weitgehende Übereinstimmung mit den Überlegungen und Resultaten von G. Hoffmann und dem Vortragenden und sind bereits mehr quantitativ als die damaligen zunächst nur qualitativen Ansätze. — In neuerer Zeit hat H. Kulenkampff (Physik. Zeitschr. 30, 561, 1929) das Streustrahlungsproblem eingehender theoretisch behandelt, aber die komplizierten Übergangseffekte zunächst noch außer Betracht gelassen.

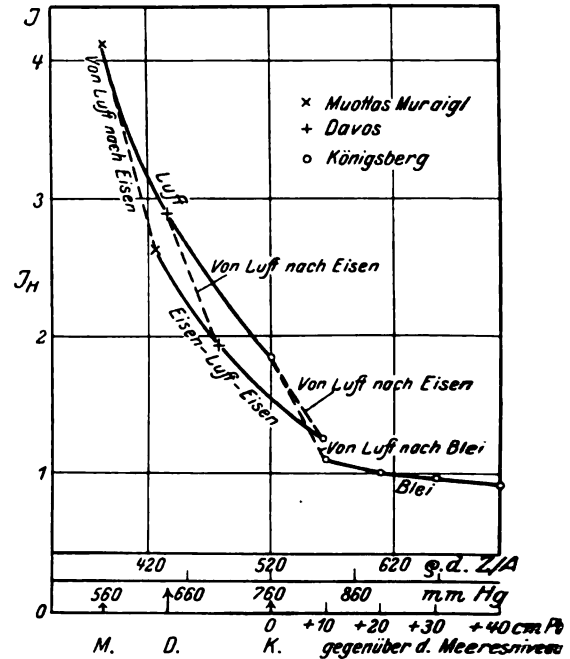


Fig. 2. Zusammenhang zwischen Ultrastrahlungsintensität und Absorber (E. Steinke).

ohne weiteres eine Erhöhung der Meßgenauigkeit, weil sich inzwischen die Gesamtintensität der Strahlung um ein Vielfaches des gesuchten Effektes geändert haben kann. In Anlehnung an einen schon oft in der Physik benutzten Gedanken verwandten wir deshalb eine Differentialapparatur, d. h. zwei möglichst exakt gleiche Ionisations-

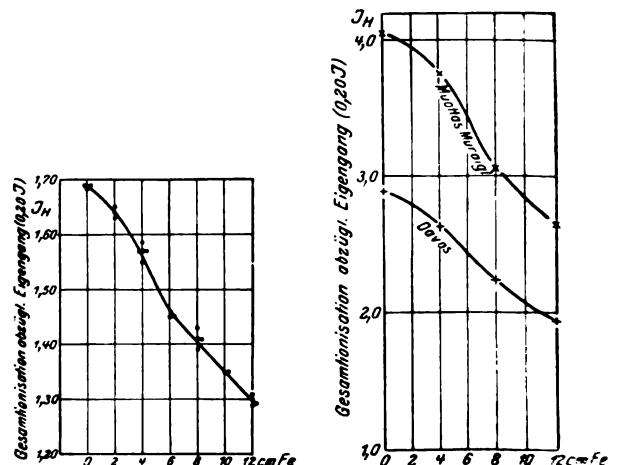


Fig. 3. Übergangseffekte (E. Steinke).

kammern in Gegenschaltung. Fig. 4 zeigt Ihnen die Versuchsanordnung und das Prinzip der Schaltung.

Wir verzichteten auf allseitigen Einfall, weil sonst bei geringer Panzerdicke die Umgebungsstrahlung gestört haben würde. Wir verwandten

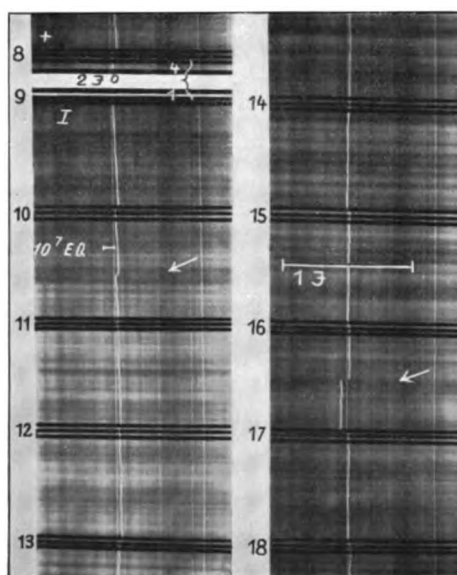


Fig. 7. Beispiel einer Registrierung (mit zwei „Hoffmannschen Stößen“).

ferner nur mäßige Gasdrucke in der Ionisationskammer, weil wir dadurch die Hauben aus bloß 2 mm Kupfer machen und damit auch noch sehr weiche Einstrahlung messen konnten. Die von den Netzen begrenzten Ionisationsräume fassen etwa je 2 l und sind mit Kohlensäure von 10 Atmosphären Druck gefüllt. Das Verbindungsrohr der beiden Kammern zum Einfadenelektrometer ist evakuiert. Durch die benutzte Kompensationschaltung heben sich alle eventuellen Batterieschwankungen völlig auf, ebenso wird der Isolator entlastet und die noch restierende Schwankung der Fadeneinstellung ist durchaus von der

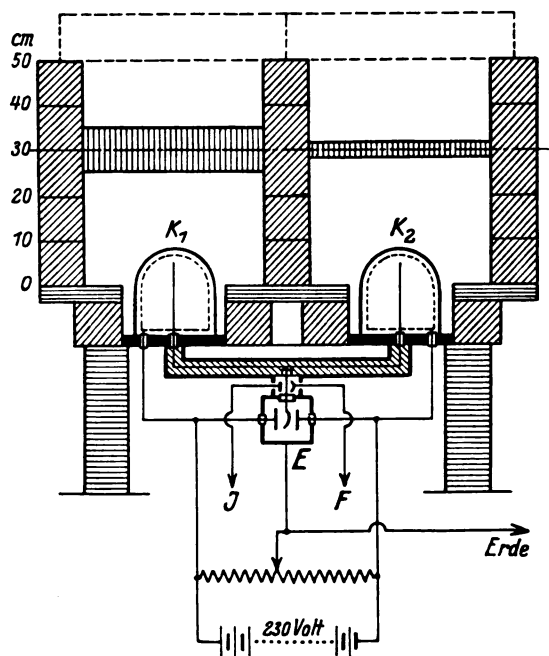


Fig. 4. Neue Differentialapparat.

Größe der statistischen Schwankung der auf die beiden Kammern fallenden Strahlungsimpulse¹⁾. Der Streukörper wird so gepackt, daß sein Schwerpunkt erhalten bleibt (symmetrisch zu der gestrichelten Linie in Fig. 4) und sein Effekt durch einen entsprechenden anderen Körper von schon gemessenem Absorptionsvermögen über der zweiten Kammer nach Möglichkeit kompensiert. Dadurch sind auch größere Strahlungsänderungen auf beide Kammern in gleichem Maße wirksam, heben sich also wegen der elektrischen Gegenschaltung auf und man kann nunmehr unbedenklich längere Zeit summieren. Im allgemeinen bleibt der Streukörper 12 Stunden in seiner Lage, wobei immer die Aufladung pro Stunde festgestellt wird, und dann werden für ebenso lange Zeit Streu- und Kompensationskörper vertauscht, wodurch eine Verdoppelung

1) E. Steinke, Zeitschr. f. Physik 64, 48, 1930.

des gesuchten Effektes erreicht wird. Der Gang des Einfadenelektrometers wird ständig photographisch festgehalten. Die Registrierstreifen werden mit der Teilmaschine auf ein- bis zweihundertstel Millimeter ausgemessen. Ein Millimeterausschlag entspricht einer Ionisation von

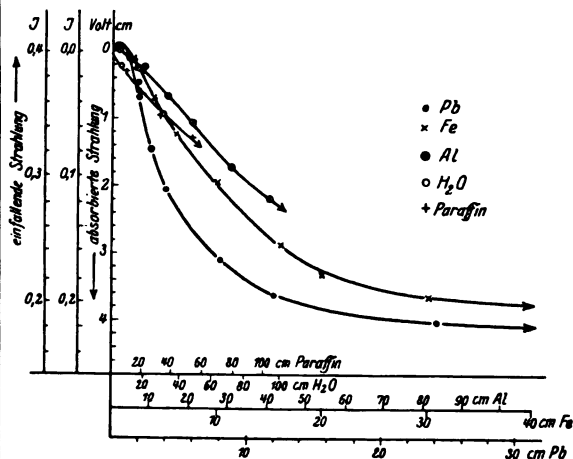


Fig. 5. Zusammenhang zwischen Ultrastrahlungsintensität und Absorber.

0,03 I . Der Bleiaufbau zur Abschirmung störender Strahlung erforderte rund 4000 kg Blei.

Was sich mit dieser Meßanordnung bisher hat erreichen lassen, zeigen Ihnen die nächsten Bilder (Fig. 5 u. 6). In dem benutzten Winkel von etwa $\pm 30^\circ$ fällt noch eine Ultrastrahlungsintensität von ca. 0,4 I ein, von der sich durch 20 cm Blei 0,2 I absorbieren lassen. Die Meßgenauigkeit der einzelnen Meßpunkte ist mit

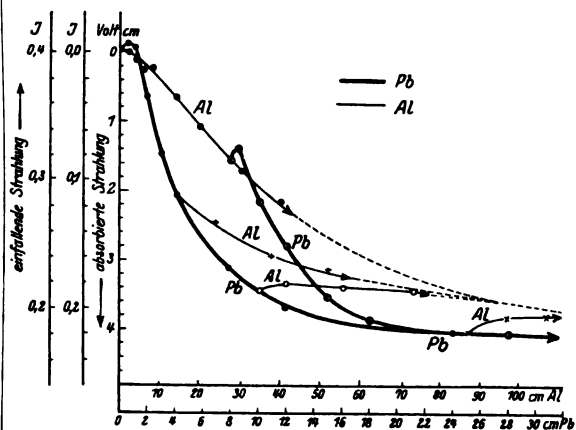


Fig. 6. Übergangseffekte bei Luft—Blei—Aluminium.

± 4 Tausendstel I einzusetzen. Man erkennt wieder die Unterschiede bei den verschiedenen Elementen und bei größeren Absorberdicken die Ordnung nach dem Atomgewicht, doch ist bei kleineren Absorberdicken der Kurvenverlauf prinzipiell von dem von G. Hoffmann gefundenen

verschieden, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird. Wasser, Paraffin und auch Aluminium zeigen eine Absorption, die mit der gewöhnlichen in Luft gemessenen ungefähr übereinstimmt, d. h. hier läuft die gewöhnliche in Luft aufgenommene Intensitätskurve ohne Sprung weiter. Bei Eisen und Blei dagegen gibt es zuerst einen starken Abfall, den wir durch die Absorption der Luftstreustrahlung erklären. Wir haben diese Übergänge zunächst für Luft bzw. Aluminium-Blei genauer untersucht. Blei nach Luft bzw. Aluminium gibt diesen starken Abfall, umgekehrt gibt Aluminium nach Blei bei genügender Filterung der Primärstrahlung, die hier wohl im wesentlichen in einer Fortnahme der weichen Luftstreustrahlung besteht, so gut wie gar keine Schwächung mehr, ja sogar, wenn die Ionisation durch die im Aluminium neu ausgelöste Streustrahlung die Abnahme der Primärstrahlung überwiegt, eine Zunahme der gemessenen Intensität. Dieser Effekt ist ja von G. Hoffmann¹⁾ seinerzeit ebenfalls schon hinter 20 cm Blei mit 10 cm Aluminium gefunden worden. Wir sind nun in der Lage, diese Übergänge mit allen Feinheiten aufzunehmen. Für das μ der Luft- bzw. Aluminiumstreustrahlung läßt sich ein Wert von etwa $\mu_{Pb} = 0,30 \text{ cm}^{-1}$ berechnen, während der der Primärstrahlung zuerst etwa $\mu_{Pb} = 0,02 \text{ cm}^{-1}$ ist und dann ziemlich rasch auf 0,005 absinkt.

Ich betonte erst, daß bei geringen Absorberdicken die hier gewonnenen Kurven von den Hoffmannschen prinzipiell verschieden sind, was ich auf den Einfluß der Umgebungsstrahlung bei Hoffmann zurückführen möchte. Bei den vorliegenden Kurven tritt bei geringen Absorberdicken keine Abnahme, sondern eine Zunahme der Strahlung auf, und diese „Buckel“ in den Intensitätskurven sind umso größer, je höheratomig der Absorber ist. Diese Erscheinung dürfte identisch sein mit dem von mir gefundenen und bereits erwähnten Effekt, der sich in dem merkwürdigen Verlauf der Eisenabsorptionskurve ausdrückte, nur kommt er hier viel schöner heraus (wahrscheinlich wegen des dünneren Mantels der Ionisationskammer). Ich möchte diese Buckel zunächst deuten als die Auswirkung einer Röntgenstrahlung, die durch die Streuelektrenen der Luft (bzw. des Aluminiums bei der zweiten Übergangskurve) in dem neuen Absorber hervorgerufen ist. Zum exakten zahlenmäßigen Erfassen müssen erst noch weitere Messungen abgewartet werden.

Die auf den ersten Blick vielleicht naheliegende Vermutung, daß es sich hier um Radioaktivität des Panzers handelt, läßt sich aus mehreren Gründen nicht halten. Denn einmal

müßte die Aktivität der Panzer sich gerade nach dem Atomgewicht ordnen, außerdem müßte sie relativ sehr groß sein (10^{-11} bis 10^{-12} g Radium/g Substanz) und endlich ist es nicht möglich gewesen, die dann vorhandene weiche γ -Strahlung z. B. bei Blei durch das doch scheinbar weniger aktive Paraffin zu absorbieren. Weitere Klärungsversuche in dieser Richtung sind noch im Gange.

Ich habe selber versucht, den magnetischen Nachweis der Streuelektrenen zu führen. Doch ist mir dies bisher leider nicht gelungen. Die Ionisationskammer war dabei mit allseitig 15 cm Blei umgeben, und nur durch einen vertikalen Schacht von 6×6 cm Größe konnte noch weiche Ultrastrahlung einfallen. Von der Gesamtintensität von 1106 mI fielen rund 60 mI durch diesen Schacht und konnten mit einer Genauigkeit von ± 2 mI gemessen werden. 15 cm Blei absorbierten davon rund die Hälfte. Eine Schaltvorrichtung besorgte dann automatisch jede Stunde das Ein- und Ausschalten eines großen Magneten, der mit seinen Polen unmittelbar über dem Schacht lag und dort ein Feld von 4700 Gauß erzeugte. Das Ergebnis längerer Registrierungen

ohne Magnetfeld $1106,1 \pm 1,8 \text{ mI}$
mit Magnetfeld $1108,3 \pm 2,1 \text{ mI}$

läßt einen außerhalb der Meßgenauigkeit liegenden Einfluß des Magnetfeldes nicht erkennen. Es sei aber darauf hingewiesen, daß eventuell durch die abgelenkten Elektronen an den Seitenflächen des Bleispaltes Röntgenstrahlung erzeugt worden ist, die die Abnahme der Ionisation wieder kompensiert hat. Zählmethoden arbeiten hier wegen der schärferen Ausblendung günstiger und scheinen ja auch schon Resultate gezeitigt zu haben.

Zum Schluß möchte ich noch erwähnen, daß bei den sich über mehrere Monate erstreckenden Registrierungen von Herrn Schindler sich auch eine große Anzahl von Hoffmannschen Stößen hat feststellen lassen, doch möchte ich hierin der späteren Publikation von Herrn Schindler nicht vorgreifen. Das letzte Bild zeigt Ihnen eine solche Registrierung.

Walter M. H. Schulze (Neue-Mühle-Königswusterhausen), Untersuchung über die Beziehung der Höhenstrahlung zu erdmagnetischen Störungen.

Solange man die Höhenstrahlung als eine sehr harte γ -Strahlung auffaßte, stand theoretisch kaum ein Zusammenhang der Strahlungsintensität mit den Erscheinungen des Erdmagnetismus zu erwarten, so daß deshalb auch keinerlei diesbezügliche experimentelle Untersuchungen angestellt worden sind. Zwar wurde bei Erörte-

1) G. Hoffmann, l. c.

rungen der Annahme, daß diese harte γ -Strahlung erst sekundär durch von der Sonne stammende korpuskulare α - oder β -Strahlen beim Eindringen in die Erdatmosphäre erzeugt werde, auf die in diesem Falle zu erwartenden Zusammenhänge mit erdmagnetischen und Polarlichterscheinungen hingewiesen. Dennoch wurde diese Frage eigentlich erst aktuell nach den Untersuchungen von Bothe und Kolhörster mit dem Geigerschen Elektronenzählrohr, wonach zumindest neben den γ -Strahlen auch sehr durchdringende, also sehr schnelle Korpuskularstrahlen wahrscheinlich vom Typ der β -Strahlen bestehen; sofern nicht gar die ganze Höhenstrahlung überhaupt korpuskularen Charakters ist.

Zum Studium eines solchen eventuellen erdmagnetischen Effektes beschlossen Herr Corlin und ich eine exakte Korrelationsrechnung für die Höhenstrahlungsintensität und die einzelnen erdmagnetischen Elemente durchzuführen, wie sie Erstgenannter schon bei der genauen Erfassung der Sternzeitperiode und des Barometereffektes der Höhenstrahlung angewandt hatte. Zur Verfügung stand vorläufig eine von Corlin aufgenommene, fast ununterbrochene Messungsreihe der Höhenstrahlungsintensität sowie der wesentlichsten meteorologischen, magnetischen und Polarlichterscheinungen in Abisko in der Zeit vom 16. Oktober 1929 bis 12. Januar 1930. Die Messungen geschahen mit dem Büttnerischen Strahlungsapparat *A* vom Kolhörster Typus III. Über die experimentellen Einzelheiten wird Herr Corlin in seinem Vortrage: „Ergebnisse der Höhenstrahlungsmessungen in Nord-Schweden“ berichten.

Die gemessenen Strahlungsintensitäten wurden, entsprechend der schon von Büttner gefundenen und von Corlin nochmals für den Apparat genau bestimmten linearen Abhängigkeit der Entladung von der Aufladungsspannung, auf einheitliche Spannung sowie auf Normalluftdruck reduziert und über Zeiträume von mehreren Stunden gemittelt zusammengefaßt. Ferner war von Corlin bereits aus den Messungen für jeden Stundenwert der sternzeitliche Mittelwert errechnet worden. Es wurde nun für das betreffende Zeitintervall noch der sternzeitliche Mittelwert aus den diesbezüglichen Stundenmitteln gebildet und die Differenz zwischen diesen und den jeweilig gemessenen, auf Spannung und Luftdruck korrigierten Strahlungswerten gebildet.

Diese von Corlin als „Restschwankung“ bezeichnete Intensitätsabweichung vom jeweiligen Wert der Intensitäts-Sternzeitkurve wurde nun auf ihre Beziehungen zu erdmagnetischen Störungen hin untersucht, und zwar zunächst zu

den Deklinationsstörungen. Diese wurden für jedes Messungsintervall aus den Magnetogrammen nach einer von Maurain in Paris angegebenen siebenstufigen Skala geschätzt. Den Charakter jeder Stufe ersehen Sie aus der Tabelle I.

Tabelle I.
Erdmagnetische Störungsskala nach Maurain.

Stufe	Charakter	Ungefähre Größe in Abisko
0	Ruhig	
1	beinahe ruhig	
2	etwas unruhig	
3	unruhig	
4	sehr unruhig	
5	Ausschläge	250 γ in <i>H</i> 0,5° in <i>D</i>
6	große Ausschläge	500 γ „ „ 1° „ „
7	sehr große Ausschläge	1000 γ „ „ 2° „ „

Tabelle II.
Mittelwerte der Restschwankung für die Störungsstufen der Deklination.

Stufe <i>D</i>	Restschwankungsmittel x_m	Anzahl der Einzelwerte <i>n</i>
0	− 0,03	129
1	− 0,05	31
2	− 0,03	79
3	+ 0,01	82
4	− 0,02	46
5	− 0,05	43
6	+ 0,01	29
7	− 0,02	22

Zunächst bestimmte ich einmal für jede Störungsstufe den Mittelwert der „Restschwankung“. Wie Tabelle II zeigt, lassen sich hieraus keinerlei Schlüsse auf eine bestehende Abhängigkeit erkennen. Sehr ungünstig ist hierbei allerdings die große Veränderlichkeit in der Anzahl der Einzelwerte bei den einzelnen Stufen.

Es wurde nunmehr die von Charlier entwickelte Korrelationsmethode zur Untersuchung angewendet. Ist x die Abweichung der Strahlungsintensität vom entsprechenden „Sternzeitwert“, also die „Restschwankung“ und y die Abweichung der Deklinationsstörung vom provisorischen Mittelwert 3, so ist bei n -Einzelwerten die mittlere „Restschwankung“ $m_x = \frac{\sum x}{n}$ und entsprechend die mittlere Abweichung des wahren Störungsmittels vom provisorischen $m_y = \frac{\sum y}{n}$. Die entsprechenden Dispersionen sind dann ge-

geben durch:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum x^2}{n} - m_x^2}$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum y^2}{n} - m_y^2}$$

Der Korrelationskoeffizient r und sein mittlerer Fehler ε_r ergeben sich dann zu:

$$r = \frac{\frac{\sum x \cdot y}{n} - m_x \cdot m_y}{\sigma_x \cdot \sigma_y}$$

und

$$\varepsilon_r = \frac{1 - r^2}{\sqrt{n}}$$

Es ist nun denkbar, daß der Zusammenhang zwischen Strahlungsstärke und Deklinationsstörungen weniger im Korrelationskoeffizienten zum Ausdruck kommt, als sich vielmehr durch eine Erhöhung der Dispersion bei großen Störungen bemerkbar macht. Wir führten daher mit Rücksicht hierauf die Rechnungen zunächst für einen magnetisch ruhigen und unruhigen Teil getrennt und sodann erst insgesamt durch. Als Grenze diente uns der provisorische Mittelwert, die ziemlich charakterlose Stufe 3.

Das Ergebnis dieser Rechnungen ersieht Sie aus Tabelle III. Der Korrelationskoeffizient ist zwar positiv, liegt aber in der Größenordnung

seines mittleren Fehlers und ist davon abgesehen auch so klein, daß die durch die Deklinationsstörungen verursachten Intensitätsänderungen im Vergleich mit den Größenordnungen der Restschwankungen sowieso nicht ins Gewicht fallen. Die Dispersionen der Strahlungswerte sind außerdem für alle 3 Gruppen gleich.

Da ich bei der tabellarischen Zusammenstellung der zusammengehörigen X -Werte und Störungsziffern den gefühlsmäßigen Eindruck hatte, daß anfänglich den hohen Störungsziffern im allgemeinen mehr positive X -Werte entsprächen und entsprechend mehr negative den niederen Störungsziffern und erst im letzteren Teil der Untersuchungsreihe die Vorzeichen mehr durcheinander wechselten — was ja durch Vorhandensein anderer wirksamen Faktoren erklärlich sein könnte — so teilte ich die Untersuchungsreihe noch zeitlich in 3 Abschnitte mit annähernd gleicher Anzahl der Einzelmessungen und führte nochmals für jede getrennt die obige Korrelationsrechnung durch. Wie die 3 letzten Spalten der Tabelle III zeigen, ergibt sich auch hier dasselbe negative Ergebnis. Über die Abweichungen der Restschwankungen vom Dispersionsmittel gibt die Tabelle IV Auskunft, in welcher alle X -Werte, die größer als $\pm 0,40$ sind, eingetragen sind. Ein Wert also überschreitet mit 0,61 nur den dreifachen Wert der Dispersion von 0,17. Alle anderen Abweichungen ergeben sich dagegen wahrscheinlich als statistische Änderungen.

Tabelle III.

Korrelation zwischen Ionisation in Meeresniveau und Deklinationsstörung.

Ausdruck	Magnetisch ruhige Tage vom 16. 10. 29 bis 12. 1. 30.	Magnetisch unruhige Tage vom 16. 10. 29 bis 12. 1. 30.	Magnetisch ruhige und unruhige Tage			
			vom 16. 10. 29 bis 12. 1. 30.	vom 16. 10. 29 bis 21. 11. 29.	vom 21. 11. 29 bis 14. 12. 30.	vom 14. 12. 29 bis 12. 1. 30.
$\sum x$	— 7,86	— 3,54	— 11,40	— 6,69	+ 2,89	— 7,60
$\sum x^2$	9,7958	4,5222	14,3180	5,4221	3,0745	5,8214
$\sum x \cdot y$	+ 18,71	— 6,01	+ 12,70	+ 6,05	+ 6,77	— 0,12
$\sum y$	— 528	+ 310	— 221	— 78	— 112	— 31
$\sum y^2$	1364	834	2198	932	900	366
n	321	143	464	163	151	150
$m_x = \frac{\sum x}{n}$	— 0,0245	— 0,0247	— 0,024	— 0,041	+ 0,019	— 0,051
$m_y = \frac{\sum y}{n}$	— 1,645	+ 2,167	— 0,48	— 0,48	— 0,74	— 0,201
$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum x^2}{n} - m_x^2}$	$\pm 0,173$	$\pm 0,176$	$\pm 0,174$	$\pm 0,178$	$\pm 0,14$	$\pm 0,19$
$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum y^2}{n} - m_y^2}$	$\pm 1,238$	$\pm 1,064$	$\pm 2,12$	$\pm 2,34$	$\pm 2,32$	$\pm 1,54$
$r = \frac{\frac{\sum x \cdot y}{n} - m_x \cdot m_y}{\sigma_x \cdot \sigma_y}$	+ 0,084	+ 0,062	+ 0,043	+ 0,042	+ 0,093	— 0,038
$\varepsilon_r = \frac{1 - r^2}{\sqrt{n}}$	$\pm 0,055$	$\pm 0,083$	$\pm 0,0465$	$\pm 0,078$	$\pm 0,081$	$\pm 0,081$

Tabelle IV.
Maximalwerte der „Restschwankung“.

X	D
+ 0,49	4
+ 0,45	4
- 0,45	4
- 0,44	4
- 0,41	2
- 0,47	0
- 0,43	2
- 0,48	0
- 0,61	0
+ 0,40	0
+ 0,49	2
+ 0,42	3
+ 0,49	3
- 0,48	3
$\sigma_x = 0,17$	
$2 \cdot \sigma_x = 0,34$	
$3 \cdot \sigma_x = 0,51$	
$4 \cdot \sigma_x = 0,68$	

Ein merklicher Einfluß der magnetischen Deklinationsstörungen läßt sich nach diesen Untersuchungen mithin nicht konstatieren. Wie sich die Änderungen in der Horizontal- und Vertikalintensität auf die Ionisation auswirken, soll noch untersucht werden.

Obgleich es nicht mehr ganz zum Thema gehört, möchte ich zum Schluß noch rasch die von uns bisher gefundenen Beziehungen zu Polarlichtern streifen, zumal in letzter Zeit von amerikanischen Forschern ebenfalls diesbezügliche Zusammenhänge angegeben worden sind. Allerdings gehört zu einer sicheren derartigen Feststellung naturgemäß ein bedeutend umfangreicheres Beobachtungsmaterial als das bis jetzt vorliegende.

Tabelle V gibt die gefundenen Ergebnisse wieder. Benutzt wurde die Nordlichtklassi-

Tabelle V.
Beziehung zwischen Ionisation in Meeresniveau und Polarlichter.

Nordlicht-type nach Störmer	Anzahl der Einzelwerte	Rest-schwankung Mittel	Strahlungs-intensität Mittel
HA	20	+ 0,00	2,50 J
HD	7	+ 0,03	2,53
FJ	6	+ 0,09	2,59
RPC	23	+ 0,07	2,57
CR	8	+ 0,05	2,55
CB	6	+ 0,04	2,54
alle beobachteten Nordlichttypen zusammen	60	+ 0,03	2,53
Nordlicht-rei	17	- 0,10	2,40

Erklärung:

- HA = homogene regelmäßige Bögen ohne Strahlenstruktur (Nordlichtbogen).
- HD = diffuse Nebel leuchtender Flächen (Nordlichtdunst).
- FJ = unsichtbare Wellen, die auf dem Wege nach aufwärts Flächen und breite Strahlen zum Aufleuchten bringen (Flammendes Nordlicht).
- RPC = langstrahlige Draperien.
- CR = Corona, von langen Strahlen gebildet.
- CB = Corona, von Draperien gebildet.

fikation von Prof. Störmer in Oslo. Es zeigt sich eine deutliche Strahlungszunahme während der Nordlichterscheinungen. Ein gewisser Gang der Strahlung mit den Nordlichthaupttypen (kein Nordlicht: 2,40 J; Ruhige Bögen: 2,50 J; Draperien und Corona: 2,55 J und flammende Nordlichter: 2,59 J) ist angedeutet und vielleicht nicht zufällig.

F.Kirchner(München), Einige neue Versuche über Elektronenbeugung. Mit Tafel XXXVII.

I. Über einen prinzipiellen Intensitätsunterschied zwischen Röntgen- und Elektroneninterferenzen. Die ersten Intensitätsmessungen an Elektroneninterferenzen von G. P. Thomson¹⁾ haben bekanntlich zu dem wichtigen Ergebnis geführt, daß die F^2 -Kurve (F : Atomformfaktor, charakterisiert die Streufunktion des einzelnen Atoms) für Elektronenwellen wesentlich steiler verläuft als für Röntgenwellen. Dieses Ergebnis kann anschaulich folgendermaßen gedeutet werden²⁾: Röntgenwellen werden praktisch nur durch die Elektronenhülle des Atoms zerstreut, weil der Kern wegen seiner viel größeren Masse im Strahlungsfelde nicht merklich in Mitschwingung gerät und infolgedessen auch keine Strahlung zerstreut; bei Elektronenwellen dagegen spielt die Zerstreung durch den Kern eine ausschlaggebende Rolle. Eine quantitative Deutung der Thomsonschen Messungen ergab sich durch Anwendung der von der Wellenmechanik für ein wasserstoffähnliches Atom entwickelten Streuintensitätsformel; die Steilheit des Abfalls der F^2 -Kurve liefert hiernach ein direktes Maß für den mittleren Radius der — in ausreichender Näherung als wasserstoffähnlich anzunehmenden — Elektronenhülle. Weitere Messungen des Intensitätsverlaufs sind dann von H. Mark

1) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. **125**, 352, 1929.
2) F. Kirchner, Naturwissenschaften **18**, 84, Jan. 1930.

und R. Wierl¹⁾ an *Al*, *Ag* und *Au* durchgeführt worden. Auch diese Messungen sind in Einklang mit den obigen einfachen Überlegungen; sie sind allerdings von den Autoren etwas abweichend im Anschluß an frühere theoretische Überlegungen von H. Bethe gedeutet worden.

Der Zusammenhang zwischen der gemessenen Interferenzintensität und der berechneten F^2 -Kurve ist aber immerhin kompliziert genug, um die Demonstration eines unmittelbar anschaulichen Beweises für den erwähnten Intensitätsunterschied zu rechtfertigen.

Zum besseren Verständnis dieses Beweises möchte ich dabei an die Bragg'schen Röntgenstrahl-Reflexionsversuche an der Oktaeder- bzw. Würfelfläche der Alkalihalogenide erinnern, die bekanntlich bei den ersten grundlegenden Kristallstrukturbestimmungen eine wichtige Rolle gespielt haben. Während nämlich jede zur Würfelfläche parallele Netzebene eines solchen Kristalls gleich viel Alkali- und Halogenionen enthält, folgen parallel zur Oktaederfläche stets abwechselnd Ebenen, die nur Alkaliionen, und solche, die nur Halogenionen enthalten, aufeinander. Haben dann Halogenion und Alkaliion gleiche Elektronenzahl, wie beim *NaF*, *KCl*, *CsJ*, so wird eine einfallende Röntgenwelle von den aufeinanderfolgenden *111*-Ebenen in erster Näherung mit gleicher Intensität zerstreut, so daß die *111*-Reflexion in 1. Ordnung hier im Gegensatz zu den übrigen Alkalihalogeniden völlig ausgelöscht wird. Speziell an Pulverdiagrammen ist dieses Nichtauftreten der *111*-Reflexion von Debye und Scherrer²⁾ für das *NaF* und von Gerlach³⁾ für *MgO* „auch bei sehr starker Überlichtung“ ausdrücklich festgestellt worden.

Bei Elektronenwellen liegt die Sache aber anders. Hier spielt, wie wir vorhin gesehen haben, für das Streuvermögen der Atome nicht die Elektronenhülle, sondern die Kernladung die ausschlaggebende Rolle; infolgedessen haben die Netzebenen, die nur *Na*-Ionen ($Z = 11$) enthalten, ein merklich größeres Streuvermögen, als diejenigen, die nur *F*-Ionen ($Z = 9$) enthalten. Noch größer ist natürlich der Unterschied im Streuvermögen zwischen *Mg* ($Z = 12$) und *O* ($Z = 8$). In der Tat tritt im Elektroneninterferenzdiagramm auch schon beim *NaF* (Fig. 1) die *111*-Reflexion zwar schwach, aber doch mit merklicher Intensität auf, und beim *MgO* (Fig. 2) ist ihre Intensität schon von derselben Größenordnung wie diejenige der (nächst-

folgenden) *200*-Reflexion. Über die quantitative Ausmessung der Aufnahmen wird an anderer Stelle berichtet werden.

2. Faserstruktur sehr dünner Schichten. Bei Interferenzaufnahmen an *HgCl₂*-Schichten von sehr verschiedener Dicke war mir schon früher aufgefallen, daß die Intensitätsverteilung auf die einzelnen Interferenzringe sehr stark von der Dicke der Schicht abhing. Als eine wesentliche Ursache solcher großen Unterschiede in der Intensitätsverteilung hat sich inzwischen eine Faserstruktur der aufsublimierten dünnen Schichten herausgestellt¹⁾. An gewalzten oder sonstwie bearbeiteten Metallen sind verschiedene Arten von Faserstrukturen längst bekannt und mit Röntgenstrahlen eingehend untersucht worden; auch mit Elektronenwellen hat schon G. P. Thomson an verschiedenen gewalzten Metallfolien Faserstrukturen nachweisen können. Die hier beobachtete Faserstruktur dünner Pulverschichten zeichnet sich nun dadurch aus, daß die Faserachse senkrecht zur Oberfläche der Schicht und damit in der gewöhnlichen Anordnung parallel zur Strahlrichtung liegt. Infolgedessen sieht das Interferenzdiagramm einer solchen Schicht wie ein normales Debye-Scherrer-Diagramm aus, in dem nur die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Interferenzringe zueinander gestört sind (Fig. 3). Erst wenn man die Schicht um 20 – 40° gegen die Strahlrichtung neigt, erhält man ein typisches „Faserdiagramm“ (Fig. 4)²⁾.

Die damit nachgewiesene Orientierung der Kristallite auf der ebenen Unterlage scheint eine ziemlich häufig vorkommende Eigenschaft dünner Schichten zu sein; außer beim *HgCl₂* ist sie bisher noch beim *Hg₂Cl₂*, *MgO* und *NaF*³⁾ gefunden worden⁴⁾.

3. Blöckchenstruktur der Kristallite. Bei einigen Aufnahmen, bei denen die Kristalle aus Lösungen auskristallisiert waren, und bei denen sich die Reflexion an größeren Kristalliten durch Pünktchen auf den Debye-Scherrer-Kreisen bemerkbar machte, habe ich die folgende merkwürdige Beobachtung gemacht. Fast regelmäßig tritt einem solchen Pünktchen diametral gegenüber ebenfalls ein Pünktchen auf, das offenbar durch Reflexion der Elektronenwellen am gleichen Kristallit erzeugt sein muß (s. Fig. 6).

1) Damit soll natürlich nicht behauptet werden, daß die Intensitätsverteilung beim Nichtvorhandensein von Faserstruktur unabhängig von der Schichtdicke wäre.

2) Herrn L. Pauling bin ich für eine wertvolle Diskussion der obigen Versuche zu bestem Dank verpflichtet.

3) Aus der Lösung kristallisiert.

4) Bei den Aufdampfversuchen hat mir Herr Heinz Raether in dankenswerter Weise geholfen.

1) H. Mark u. R. Wierl, Zeitschr. f. Phys. **60**, 741, 1930.

2) P. Debye u. P. Scherrer, Physik. Zeitschr. **19**, 474, 1918.

3) W. Gerlach u. O. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **7**, 121, 1921.

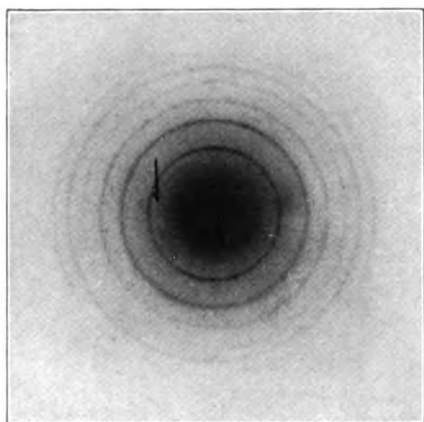


Fig. 1. NaF mit 111-Reflexion ($\downarrow$).

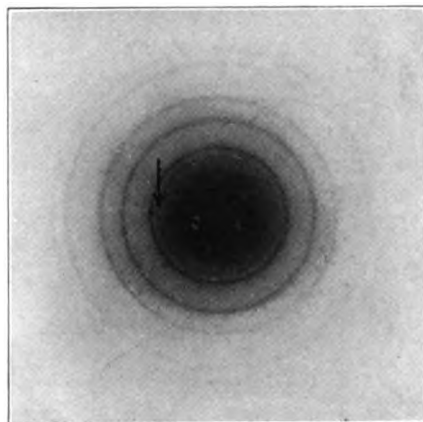


Fig. 2. MgO mit 111-Reflexion ($\downarrow$).

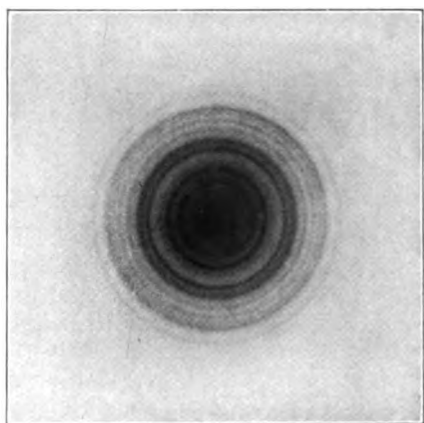


Fig. 3. $HgCl_2$ -Faserdiagramm. Durchstrahlung parallel zur Faserachse.

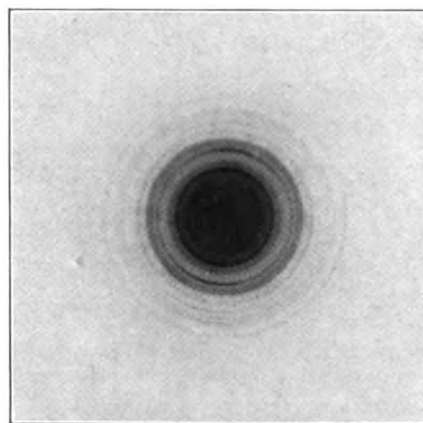


Fig. 4. $HgCl_2$ -Faserdiagramm. Faserachse 30° gegen die Strahlrichtung geneigt.

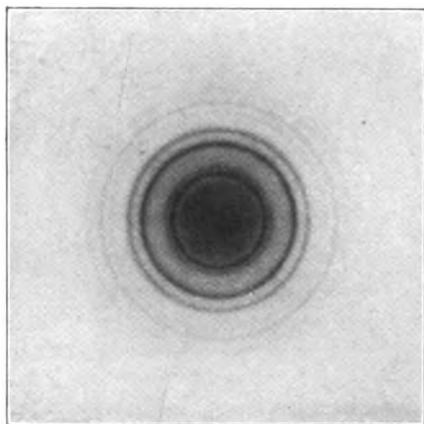


Fig. 5. $HgCl_2$ (?), im Vakuum aufsublimiert.

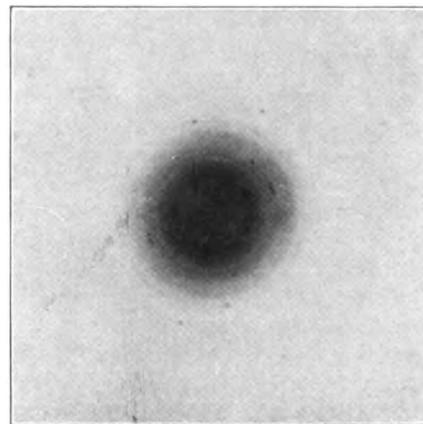


Fig. 6. NaF , größere Kristallite. Je zwei Interferenzpunkten liegen diametral gegenüber. („Blöckchenstruktur“.)

Tabelle.
Kubisch flächenzentriert.

Reflektierende Netzebene:	111	200	220	311	222	400	331	420	422
Durchmesser des } beob.	7,8	8,8	12,75	14,8	15,5	17,9	19,7	20,2	21,9
Interferenzkreises } berechn.	7,8	9,0	12,75	14,9	15,55	18,0	19,65	20,1	22,1

Das Auftreten solcher Pünktchenpaare ist demnach ein unmittelbarer Hinweis darauf, daß die reflektierenden Kristalle keine Idealkristalle, sondern Mosaikkristalle sind; die einzelnen Blöckchen eines Kristallits müssen fast stets eine Neigung von mindestens 3^0 gegeneinander haben, wenn ihre Netzebenen nach zwei diametral gegenüberliegenden Punkten eines Debye-Scherrer-Kreises reflektieren. Die Elektroneninterferenzen bieten demnach die Möglichkeit, die Blöckchenstruktur bzw. die Gitterstörungen solcher kleinen Kristalle zu studieren. Eine andere Erscheinung sei nur kurz erwähnt: die Kristallitpünktchen liegen vorwiegend nicht genau auf den Debye-Scherrer-Kreisen, sondern etwas innerhalb; dies scheint durch einen Brechungseffekt der Elektronenwellen verursacht zu sein.

4. Die in Fig. 3 und 4 abgebildeten Diagramme sind an $HgCl_2$ -Schichten erhalten worden, die in gewöhnlicher Weise bei Atmosphärendruck auf dünne Zelluloidhäutchen sublimiert waren. Der große Linienreichtum dieser Diagramme läßt vermuten, daß wir es hier mit der normalen, niedrig symmetrischen Struktur des rhombisch kristallisierenden Sublimats zu tun haben. Sublimiert man aber das $HgCl_2$ im Vakuum von einem elektrisch geheizten Platinband auf das Häutchen, so erhält man überraschend einfache Diagramme (Fig. 5), deren (vorerst rein geometrische) Auswertung auf ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit der Kantenlänge 5,0 ÅE. führt (vgl. Tabelle).

Ich habe eine große Zahl solcher Aufnahmen an verschiedenen Präparaten verschiedener Schichtdicke erhalten; die Schichtdicke war z. T. so groß, daß schon kräftige Interferenzfarben dünner Blättchen auftraten. Ich möchte aber trotzdem noch nicht mit völliger Sicherheit behaupten, daß die beobachteten kubischen Diagramme dem reinen $HgCl_2$ zuzuordnen sind. Auf eine nähere Diskussion kann hier nicht eingegangen werden; erwähnt sei nur, daß die Verdampfung aus einem Heizofen aus „Pythagorasmasse“ auch im Vakuum das normale (rhombische) Diagramm ergab.

5. Über Kampferausscheidung aus Zelluloidhäutchen. Dünne Zelluloidhäutchen zeigten im Interferenzbild nach einer länger dauernden

Bestrahlung¹⁾ eine kristallinische Ausscheidung von Kampfer (vgl. Fig. 1—3 in Physik. Zeitschr. **31**, 772, 1930). Neuerdings habe ich nun festgestellt, daß eine solche Kampferausscheidung auch dann schon stattfindet, wenn ein auf einen festen Rahmen gespanntes Zelluloidhäutchen längere Zeit liegenbleibt. Die primäre Ursache für die Kampferausscheidung scheint demnach in den relativ starken elastischen Spannungen zu liegen, die in einem solchen Häutchen beim Trocknen entstehen können, während die Kathodenbestrahlung allenfalls die Ausscheidung beschleunigt haben mag.

6. Spannt man vor die Austrittsblende der Kathodenstrahlen (Blendenöffnung 0,1 mm) einen Haardraht von 0,02 mm Durchmesser, auf den eine mäßig dicke Schicht von $HgCl_2$ sublimiert ist, so erhält man keine Interferenzen, sondern nur eine starke diffuse Zerstreuung der Kathodenstrahlen. Ein gleichfalls negatives Resultat lieferte der Versuch, im Hochvakuum auf ein dünnes Zelluloidhäutchen Quecksilber aufzudampfen; bei Durchstrahlung des Häutchens lieferte das aufgedampfte Quecksilber lediglich eine starke diffuse Zerstreuung, aber keine Spur von Kristallgitterinterferenzen. Auch die Durchstrahlung eines dünnen Glashäutchens lieferte, wie zu erwarten war, keine scharfen Interferenzen, sondern nur einen verwaschenen Beugungsring.

7. Interferenzversuche an Gasen. Seit längerer Zeit habe ich mich bemüht, Molekülinterferenzen an den einfachen Gasen N_2 , O_2 , CO_2 zu erhalten. Die Dampfstrahlmethode scheint hier zu versagen, wahrscheinlich, weil es Schwierigkeiten macht, einen Gasstrahl von genügend großer Dichte zu erzeugen, ohne daß das Vakuum zu sehr verschlechtert wird. Dagegen habe ich Interferenzdiagramme an N_2 und CO_2 mit einem gegen das Hochvakuum vollständig abgeschlossenen Gasvolumen erhalten, das für den Strahlenein- und -austritt mit je einem extrem dünnen Zelluloidfenster versehen war. Leider ist die Beugungserscheinung so wenig ausgeprägt, daß sie sich nicht zur Reproduktion eignet; sie scheint aber in Einklang mit den kürzlich in dieser Zeitschrift mitgeteilten Überlegungen von P. Debye²⁾ zu sein.

1) Naturwissenschaften 1930, S. 706.

2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 425, 1930.

8. Als Nachtrag zu einer früheren Mitteilung¹⁾ sei noch folgendes bemerkt: Die Demonstration der Kathodenstrahlinterferenzen gelingt am eindruckvollsten mit einer Glimmerhaut von geeigneter Dicke, die man während des Versuchs um eine zur Strahlrichtung senkrechte Achse langsam drehen kann. Während dieser Drehung sieht man dann an den verschiedensten Stellen des Leuchtschirms helle Interferenzpünktchen aufblitzen, so daß der Eindruck entsteht, als ob auf den Leuchtschirm ein Regen von Fünkchen fiele. Die Verwendung einer Glimmerschicht, die meist noch relativ dick ist, bietet außerdem den Vorteil, daß der Primärstrahl beim Durchgang so weit geschwächt wird, daß keine optischen Störungen an der den Leuchtschirm tragenden Glasplatte mehr auftreten. Bei starkem Primärstrahl entstehen nämlich durch Totalreflexion des Fluoreszenzlichts an dieser Glasplatte um den Primärfleck konzentrische Ringe, die die Beobachtung schwächerer Interferenzringe stören oder unmöglich machen können. Es empfiehlt sich deshalb, bei Leuchtschirmbeobachtung von Inter-

ferenzringen zur Kontrolle eine gut angefeuchtete, dicke Glasplatte von außen auf den Leuchtschirm zu legen; die durch Totalreflexion entstandenen Ringe wandern dann entsprechend der größeren Dicke der reflektierenden Platte nach außen. Natürlich kann man solche falschen Ringe auch daran erkennen, daß ihr Durchmesser unverändert bleibt, wenn man die Kathodenstrahlgeschwindigkeit variiert.

1) Physik. Zeitschr. **31**, 772, 1930.

M. Herzberger (Jena), Die Abhängigkeit der Seidelschen Bildfehler von der Objekt-lage.

Mit Hilfe einer Erweiterung der Seidelschen Theorie wird gezeigt, in wieviel Punkten eines optischen Systemes eine Korrektur einzelner oder mehrerer Bildfehler höchstens vorgenommen werden kann. Der Vortrag wird in der Zeitschrift für technische Physik erscheinen.

R. Wierl (Ludwigshafen a. Rh.), Elektronenbeugung und Molekülstruktur.

Ein Bündel schneller Kathodenstrahlen zeigt nach dem Durchqueren eines molekularen Dampfstrahls eine für das Dampfmolekül charakteristische Winkelverteilung der Intensität. Die von Debye begründete Theorie der interferometrischen Abstandsmessung am Einzelmolekül erlaubt die erhaltenen Streubilder als innermolekulare Interferenzen zu deuten, wenn man den Elektronen von V Volt Geschwindigkeit nach de Broglie eine Wellenlänge von $\sqrt{\frac{150}{V}}$ Å zuordnet.

Eine einfache Versuchsmethodik gestattet Atomlagenbestimmungen mit Elektronen an allen Substanzen durchzuführen, welche unzersetzt verdampfbar sind. Über die früheren Ergebnisse wurde in Leipzig¹⁾ berichtet, so über die Ab-

standsbestimmung der aromatisch und aliphatisch gebundenen Kohlenstoffatome in zyklischen Verbindungen (C_6H_6 , C_6H_{12} , C_5H_{10}) und über die Vermessung der Tetrachloride der Elemente C , Si , Ge , Ti und Sn .

Neuerdings wurden Aufnahmen gemacht an dreiatomigen Molekülen: Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure, Stickoxydul und Schwefeldioxyd, welche alle in einigen Zehntelsekunden Belichtungszeit mehrere gut ausgeprägte Maxima lieferten.

In einfacheren Fällen führt eine graphische Analyse der gefundenen Streuverteilung, welche die relativen Lagen und Intensitäten der Maxima diskutiert, in einem schrittweisen Korrigieren zur Festlegung der elementaren Perioden und damit zur Bestimmung der Gestalt und der Dimensionen des einzelnen Moleküls. Die Ergebnisse an den untersuchten dreiatomigen Molekülen zeigt die Tabelle:

Molekül	$\frac{\sin \theta/2}{\lambda}$ der gemessenen Maxima	Abstand $\cdot 10^8$ cm	Bemerkung
CS_2	(0.170), 0.343, (0.501), 0.662, (0.822)	$S-S$ 3.20 $\pm$ 0.05	linear
CO_2	0.475, (0.654), 0.920	$O-O$ 2.26 $\pm$ 0.05	..
N_2O	0.468	$N-N$ 2.38 $\pm$ 0.05	..
SO_2	0.414, (0.759)	$S-O$ 1.37 $\pm$ 0.03	.. ?

Bei Schwefeldioxyd ist hier eine Entscheidung über die wahrscheinliche Winkelung nicht möglich, da der Streubeitrag der $O-O$ -Periode nur

ein Viertel desjenigen der $S-O$ -Periode ist. Bei den übrigen Molekülen aber läßt sich bei der bisherigen Meßgenauigkeit eine etwaige Winkelung auf einen Wert kleiner als 160° einschränken.

1) Vgl. Leipziger Vorträge 1930: Elektroneninterferenzen, Vortrag R. Wierl, Verlag S. Hirzel.

Mit dem gleichen Korrigierverfahren wurden

noch Aufnahmen von PCl_3 analysiert; es wird ein pyramidales Modell gefordert mit einem Chloratomabstand von $3,18 \pm 0,05 \text{ \AA}$ und einem Chloratom-Phosphoratom-Abstand von $2,04 \text{ \AA}$. Aufnahmen von BCl_3 lassen nur die $Cl-Cl$ -Periode erkennen, die einem Abstand von $3,00 \pm 0,03 \text{ \AA}$ entspricht.

An zweiatomigen Molekülen wurde Brom untersucht; der gefundene Kernabstand ist $2,27 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

Über die Versuchsmethode, das Auswertungsverfahren und die bisherigen Ergebnisse wird demnächst ausführlich in den Annalen der Physik berichtet.

Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G.

Diskussion.

Herr Joos (Jena): Ist der Atomformfaktor für Elektronenbeugung wirklich derselbe wie für Röntgenstrahlen?

Herr Wierl: Es besteht ein wesentlicher Unterschied. Der Röntgenstrahl- F -Wert wird aber im Ausdruck für den Atomformfaktor für Elektronen $\left(J \sim \frac{(Z-F)^2}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \right)$ dazu benutzt, die abschirmende Wirkung der Atomelektronen auf das Kernfeld zu bestimmen.

U. Retzow (AEG-Berlin), Lösung verschiedener Mischungsaufgaben auf graphischem Wege.

Der bekannte Höhensommensatz eines gleichseitigen Dreiecks gibt bekanntlich die Möglichkeit einer einfachen Darstellung der Eigenschaften ternärer Mischungen, sobald die vorliegenden drei Grundbestandteile sich stets auf denselben Wert ergänzen wie beispielsweise bei den ternären Legierungen auf den Wert 100. Auf ein solches gleichseitige Dreieck wird die Aufgabe zurückgeführt, wenn aus drei vorliegenden Mischungen (gleiche Grundbestandteile vorausgesetzt) eine neue Mischung bestimmter Zusammensetzung hergestellt werden soll. Der leitende Gedankengang des Lösungsverfahrens ist dann folgender: Jede der gegebenen Ausgangsmischungen wird in der Konstruktion einem bestimmten Eckpunkte des gleichseitigen Hilfsdreiecks projektiv zugeordnet, in dem Hilfsdreieck dann gemäß dem Höhensommensatz gearbeitet und darauf in dem Koordinatensystem der Grundbestandteile auf Grund der vorhandenen projektiven Beziehungen die Lage des entsprechenden Punktes aufgesucht.

Bei Mischungen mit zwei Grundbestandteilen liegen die gegebenen Ausgangsmischungen in einem ebenen rechtwinkligen Koordinaten-

system, Mischungen mit drei Grundbestandteilen bedingen die Anwendung von Dreieckskoordinaten und bestimmen im Innern eines solchen Dreistoffsystems in der überwiegenden Zahl der Fälle ein ungleichseitiges Dreieck, auf das man das Arbeitsverfahren dann anwendet. Über die Durchführung der Hilfskonstruktion muß auf die ausführliche Veröffentlichung¹⁾ verwiesen werden.

An zwei Beispielen aus der Praxis wurde das Verfahren näher erläutert.

Der Fall dreier Ausgangsmischungen mit zwei Grundbestandteilen führte auf ein Beispiel aus dem Arbeitsgebiet der Metallkunde. Das Zusammenschmelzen von 36 Proz. der normmäßigen Lötzinlegierung $SnL 90$ (DIN 1707), von 20 Proz. der Legierung $SnL 33$ und von 44 Proz. der Legierung $SnL 25$ ergibt eine Legierung gleichen Zinn- und Bleigehaltes. — Die Durchführung des Verfahrens bei Mischungen mit drei Grundbestandteilen erläuterte ein Beispiel aus dem Straßenbau. Es wird für die Herstellung von Walzasphalte eine Zusammensetzung des zu verwendenden Sandes aus 20 Proz. feinkörnigem (f. K.), 45 Proz. mittelkörnigem (m. K.) und 35 Proz. grobkörnigem (g. K.) Sand benötigt. Diese geforderte Zusammensetzung soll aus drei verschiedenen Anlieferungen A , B , C des Sandes, die sich hinsichtlich der Korngröße wesentlich unterscheiden, zusammengemischt werden. Hat die Siebprobe folgende Zusammensetzung der verschiedenen Anlieferungen ergeben:

A : 15 Proz. f. K. + 35 Proz. m. K. + 50 Proz. g. K.
 B : 40 Proz. f. K. + 45 Proz. m. K. + 15 Proz. g. K.
 C : 15 Proz. f. K. + 60 Proz. m. K. + 25 Proz. g. K.,

so wird als Ergebnis des zeichnerischen Verfahrens die gestellte Bedingung erfüllt, wenn man 47,7 Proz. der Anlieferung A , 20,5 Proz. der Anlieferung B und 31,8 Proz. der Anlieferung C zusammenmischt; der Fehler liegt also unter 1 Proz.

Zur Beantwortung einer in der Aussprache gestellten Frage kann nach Einsicht der betreffenden Veröffentlichung²⁾ bestätigt werden, daß die nachgewiesene Konstruktion in der Tat auch für die Bestimmung der Farbkoordinaten aus kolorimetrischen Messungen eine wesentliche Vereinfachung darstellt.

Diskussion.

Fhr. v. Göler (Berlin): In einer Arbeit von J. Runge (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 48,

1) Die ausführliche Veröffentlichung des Vortrages findet sich in der Zeitschr. f. techn. Physik 1930. Heft 11.

2) J. Runge, Über die Ermittlung der Farbkoordinaten aus den Messungen am trichromatischen Kolorimeter. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 48, 387, 1928.

387/96, 1928) ist ebenfalls ein Verfahren zur Umrechnung von einem System von Dreieckskoordinaten auf ein anderes angegeben. Die von Herrn Retzow vortragende Methode scheint sich aber durch größere Einfachheit auszuzeichnen.

Ferdinand Trendelenburg (Berlin), Über eine Methode zur Untersuchung von Druckvorgängen mittels der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante. (Auszug, die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in der Zeitschr. f. techn. Phys.)

Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante vom Druck kann benutzt werden, um Druckvorgänge und zwar insbesondere solche in Flüssigkeiten auf elektrischem Wege aufzuzeichnen.

Die Druckvorgänge werden in ein kleines Meßgefäß übertragen, welches ein flüssiges Dielektrikum enthält. Im Dielektrikum befinden sich zwei feste Kondensatorbelegungen. Ändert sich infolge von Druckschwankungen die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit in der Meßkammer, so ändert sich die Größe der Kapazität der Belegungen, die Kapazitätsänderungen werden mittels H. Rieggers Methode der halben Resonanzkurve im Oszillograph aufgezeichnet.

Die theoretischen Grundlagen des Meßverfahrens werden ausführlich besprochen. Die Diskussion der Clausius-Mosottischen Beziehung zeigt, daß als Meßflüssigkeit vorteilhaft dipolfreie Flüssigkeiten angewendet werden; die zu untersuchenden Vorgänge verlaufen im allgemeinen adiabatisch und dementsprechend macht sich bei nicht dipolfreien Flüssigkeiten die Temperaturabhängigkeit der molekularen Polarisierung störend bemerkbar. Als Meßflüssigkeit besonders geeignet erwies sich Benzol.

Es wird über Ergebnisse von Untersuchungen schnell veränderlicher Druckvorgänge in Ölleitungen und in Leitungen, welche mit Benzol gefüllt waren, berichtet.

Diskussion.

Herr Rukop (Köln) fragt nach dem Unterschied in der Anwendbarkeit beschriebener Methode gegen die Piëtoquarzmethode.

Herr Gerlach (München): Ich möchte nur darauf hinweisen, daß eine Anomalie der DEK des Benzols bei seinem Gefrierpunkt nicht besteht; sie ist in Isnardis Versuch durch eine rein mechanische, mit dem Volumsprung zusammenhängende Veränderung des Kondensators entstanden.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Ein neues Hochspannungselektrometer.

(2. Mitteilung.)

Von Theodor Wulf.

Die vorliegende kurze Mitteilung enthält die Angaben über die Weiterentwicklung des jüngst¹⁾ beschriebenen Gerätes. Sie sind ganz vorwiegend technischer Natur.

Es wurde vor allem die Hauptschwierigkeit bei Geräten hoher Spannung, die Gefahr des Durchschlagens und des Überschlagens der Funken zu beseitigen gesucht. Die schwache Stelle des vorliegenden Gerätes liegt da, wo die hohe Spannung in das Innere des Gehäuses eingeführt wird. Man könnte diese Stellen dadurch sichern, daß man sehr große und schwere Isolatoren zur Einführung des Influenz Körpers verwendete, dadurch würde aber das ganze Gerät sehr unhandlich und schwerfällig werden. Eine bessere Lösung wurde darin gefunden, daß die

Durchführung nicht unmittelbar in das geerdete Gehäuse, sondern erst in eine neue isolierende Scheibe eingesetzt wurde, die dann die ganze noch offene Seite des Gehäuses abschloß, wie aus den folgenden Figuren leicht zu ersehen ist.

Außerdem wurde die Gefahr beachtet, daß man beim Ablesen der Ausschläge Spannung führende Teile berühren könnte. Bei sehr hohen Spannungen und ergiebigen Stromquellen wird man überhaupt die Ablesung mit dem Auge am Mikroskop gern vermeiden; unbedingt muß das geschehen, wenn das Gehäuse nicht geerdet ist, sondern den einen Pol der Hochspannung bildet. Es werden deshalb alle Geräte so eingerichtet, daß man sehr leicht von der Ablesung zum Bildwurf übergehen kann. Wie Fig. 1 zeigt, werden die Geräte mit einer Punktlichtlampe und Kondensor ausgerüstet. Der Kondensor ist zweiteilig. Die eine Linse sitzt fest in dem Rohrstück, das zur Kompensation der Mikroskopstörung vorgesehen ist. Die zweite Linse gehört zur Laterne und kann leicht mit

1) Physik. Zeitschr. 31, 315–323, 1930.

derselben abgeschraubt werden. Wenn man etwa bei Tageslicht Ablesungen machen will, so schraubt man die Lampe ganz ab und bringt an ihre Stelle eine Mattscheibe mit kleinem Spiegel, wie er auch an den andern Elektrometern

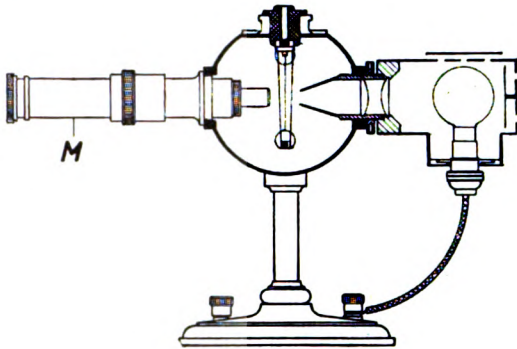


Fig. 1.

meiner Konstruktion sich vorfindet. Zum Bildwurf kann man bei geerdetem Gehäuse die Lampe, wie Fig. 1 zeigt, anbringen. Ist das Gehäuse aber nicht geerdet, so muß man die Lampe und auch die Zuleitungsdrähte vom Gehäuse trennen (es sei denn, daß man die Lampe mit einem ebenfalls isoliert aufgestellten Akkumulator speisen könnte). Man stellt dann die Lampe beliebig weit vom Elektrometer auf, durch die erste Linse wird das Licht parallel gemacht und auf die andere Linse im Elektrometer geleitet. Diese sammelt das Licht auf den Faden. In einer geeigneten Entfernung vom Okular (15–30 cm) stellt man die Mattscheibe auf, an welcher man mit durchfallendem Licht aus sicherer Entfernung von den Spannung führenden Teilen die Ausschläge ablesen kann. Für

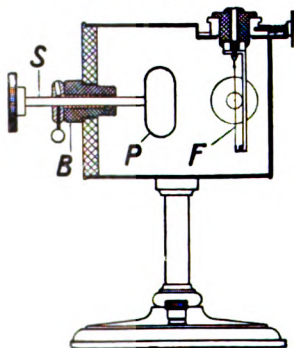


Fig. 2.

alle Arten der Ablesung dient dasselbe Okularmikrometer. Die Angaben sind dann von der Entfernung Okular-Mattscheibe vollkommen unabhängig. Damit aber in allen Fällen richtig beschriebene Ziffern erscheinen, ist das Okularmikrometer mit einer doppelten Beschriftung

versehen, je eine oberhalb und unterhalb der Teilstriche, die eine gibt bei der Ablesung die andere beim Bildwurf richtig stehende Ziffern.

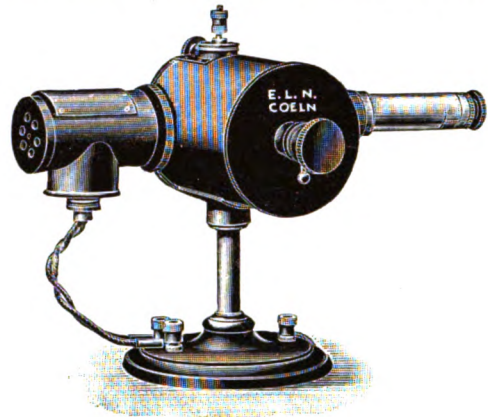


Fig. 3.

In Erwägung, daß vor allem ein handliches Laboratoriumsgerät mittlerer Spannung von guter Präzision mangelt, wurde zuerst ein kleines Gerät ausgearbeitet, das bis gegen 15000 Volt Gleichspannung zu messen gestattet. Dann konnten viele Teile wesentlich vereinfacht werden. Das Ganze wurde untergebracht in einem einfachen zylindrischen Gehäuse, wie Fig. 2 zeigt. An dem einen Ende desselben sitzt das Fadensystem, am andern der Influenzkörper. Der Durchmesser des Gehäuses beträgt nur 10 cm. Der Influenzkörper konnte durch eine Bohrung in einem hochisolierenden Bernsteinpfropf *B* eingeführt werden. Dieser Pfropf ist dann weiter in eine Ebonitscheibe eingeschraubt, die selbst wieder den Gehäusezylinder abschließt. In Eigenladung des Fadens mißt das Gerät bis gegen 600 Volt, dieser Bereich kann aber nach Wunsch in recht weiten Grenzen geändert werden. Bei Influenschaltung kann man die Empfindlichkeit dann beliebig weit herabsetzen, bis bei etwa 15000 Volt die Sicherheit gegen Funkenübergänge ihre

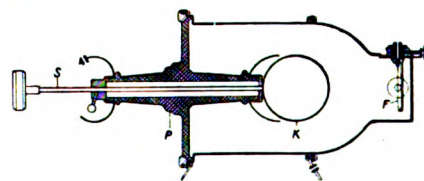


Fig. 4.

Grenze erreicht. Dieses kleine Gerät wurde mit rundem Fuß und einer Säule versehen. Fig. 3 gibt eine Ansicht desselben.

Das nächst größere Gerät, das nun auch vollständig durchgearbeitet ist, mißt Gleichspannungen bis gegen 50000 Volt. Um eine genügende

Sicherheit gegen Funkenübergänge zu gewinnen, wurde das Gehäuse zu 20 cm, die Influenzkugel zu 10 cm Durchmesser gewählt. Zur Durchführung der Stange mit der Kugel wurde hier ein gut isolierender Porzellanisolator von Schomburg, von etwa 20 cm Gesamtlänge verwendet. Er ist in eine Porzellanscheibe derselben Firma eingekittet von 20 cm Durchmesser. Diese Scheibe schließt auch hier die noch offene Seite des Gehäuses ab. Um einen Funkenübergang an den Enden der Durchführung noch weiter zu unterdrücken, wurden beide Enden mit kreisförmigen metallenen Wülsten möglichst großen Krümmungshalbmessers versehen (vgl. Fig. 4). Die Einrichtungen zum Ablesen der Ausschläge sind wie oben beschrieben wurde. Ein eigener Fuß erwies sich hier unnötig, das Gerät ruht auf drei Stützen, die unmittelbar an das Gehäuse angeschraubt sind (Fig. 5). Wegen weiterer Einzelheiten über die Einrichtung und Verwendung der Geräte sei auf die erste Mitteilung verwiesen.

Da die Kapazität der Geräte sehr klein ist, kann man die Gefahr unerwünschter Schläge

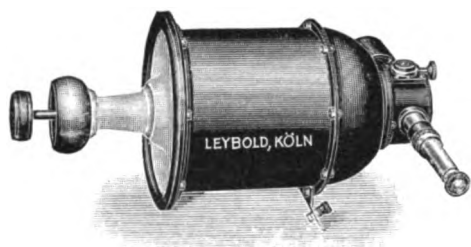


Fig. 5.

noch wesentlich verringern, wenn man in die Zuführungen der Spannung sehr hohe Widerstände einschaltet. Wie Schmitz und Rienhoff¹⁾ gezeigt haben, können solche Widerstände bei Gleichspannungsmessungen fast beliebig hoch sein.

1) W. Schmitz und O. Rienhoff, Strahlentherapie **32**, 582—588, 1929.

(Eingegangen 1. Oktober 1930.)

Eine Tabelle zur kinetischen Gastheorie.

Von T. Edqvist.

Nach dem Verteilungsgesetz von Maxwell wird unter N Gasteilchen die Zahl (dn) derer, für welche die kinetischen Energien zwischen E und $E + dE$ liegen, durch die Gleichung bestimmt

$$dn = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot E^{\frac{1}{2}} dE.$$

Hier bedeutet T die absolute Temperatur und k ist die Boltzmannsche Konstante ($1,37 \cdot 10^{-16}$ erg. grad⁻¹).

Allgemein ist

$$\int e^{-\frac{E}{kT}} dE = \frac{1}{2} \left(\int e^{-\frac{E}{kT}} dE - \frac{E}{kT} e^{-\frac{E}{kT}} \right) + \text{const.}$$

Man erhält also durch Integrieren die Zahl (n) der Teilchen, deren Energien zwischen den Grenzen 0 und E liegen.

$$n = N \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\frac{E}{kT}} dE - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-\frac{E}{kT}} \right) = N \varphi,$$

$$\text{wo } x = \sqrt{\frac{E}{kT}}.$$

Um numerische Anwendungen von dieser Formel zu erleichtern, ist folgende Tabelle berechnet worden.

x	φ	x	φ	x	φ
0,10	0,00074	0,30	0,01925	1,60	0,83678
0,11	0,00099	0,35	0,02998	1,70	0,87718
0,12	0,00129	0,40	0,04377	1,80	0,90955
0,13	0,00164	0,45	0,06079	1,90	0,93479
0,14	0,00204	0,50	0,08110	2,00	0,95399
0,15	0,00251	0,55	0,10471	2,10	0,96822
0,16	0,00303	0,60	0,13151	2,20	0,97851
0,17	0,00363	0,65	0,16132	2,30	0,98577
0,18	0,00430	0,70	0,19391	2,40	0,99078
0,19	0,00505	0,75	0,22896	2,50	0,99415
0,20	0,00587	0,80	0,26611	2,60	0,99636
0,21	0,00678	0,85	0,30498	2,70	0,99779
0,22	0,00778	0,90	0,34514	2,80	0,99868
0,23	0,00887	0,95	0,38615	2,90	0,99923
0,24	0,01005	1,00	0,42759	3,00	0,99956
0,25	0,01132	1,10	0,51008		
0,26	0,01270	1,20	0,58950		
0,27	0,01418	1,30	0,66334		
0,28	0,01576	1,40	0,72977		
0,29	0,01745	1,50	0,78771		

(Eingegangen 20. September 1930.)

Bemerkungen zu Běhounek: Ein Beitrag zu den Versuchen über die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalls.

Von St. Maracineanu.

Herr Běhounek veröffentlicht, nachdem er eine kurze Zusammenfassung der bisherigen Untersuchungen der verschiedenen Autoren gegeben hat, auch seine eigenen Kontrollmessungen, die in allen Fällen ein negatives Ergebnis gehabt haben¹⁾.

1) Physik. Zeitschr. **31**, 215, 1930.

Die Untersuchungen, die von mir ausgeführt wurden, beziehen sich auf die Einwirkung der Sonnenstrahlung auf den radioaktiven Zerfall. Ich glaube, daß vielleicht einige Bemerkungen nützlich sein werden, um die Divergenz zwischen meinen Folgerungen und denen Béhouneks zu erläutern. Ich möchte vor allem Herrn B. auf die Arbeit von A. Nodon hinweisen, die er aus Mangel an Daten für unkontrollierbar hält. Nodon hat vor allem jedoch photographische Registrierungen vorgenommen, die sicher nachgeprüft werden können, und ich persönlich habe zahlreiche Resultate auf photographischem Wege erhalten, der ja eine wichtige Rolle in der radioaktiven Forschung gespielt hat und noch spielt. Bei der Kritik der Arbeit Kolhörsters erwähnt Herr B. die Tatsache nicht, daß dieser Autor bei Ballonaufstiegen festgestellt hat, daß die Radioaktivität der Atmosphäre mit zunehmender Höhe wächst.

Herr B. spricht weiter von einem Teil meiner Messungen, die in Wien von Rona und Schmidt¹⁾ wiederholt worden sind, und die nach seiner Meinung einen negativen Befund gezeigt hätten. Ich glaube, daß die Resultate von Rona und Schmidt nicht als negativ angesehen werden dürfen, da beide Wissenschaftler die Erscheinung, auf die ich aufmerksam gemacht habe, feststellen konnten, sie haben lediglich eine andere Deutung gegeben als ich. Rona und Schmidt erklären die Aktivierung der Bleiplättchen von 0,1 bis 0,3 mm Dicke auf der das Polonium tragenden Schicht

keinerlei Andeutung dieses Vorganges. Ebenso glaubt Montel vom Pariser „Institut du Radium“ diese Erscheinung als einen Durchgang des Poloniums durch die selbst mikroskopisch nicht wahrnehmbaren Spalten zwischen Bleikristallen deuten zu können. Ich bin der Ansicht, daß ein solches Wandern des Poloniums niemals so gesetzmäßige und stets den gleichen Verlauf zeigende Kurven, wie sie in Fig. 1 zu sehen sind, welche die in Frage stehende Aktivierung darstellen, ergeben können (Fig. 1.). Obwohl diese Kurven schon in einer anderen Veröffentlichung¹⁾ und ein Teil davon in meiner, im Pariser „Institut du Radium“ ausgeführten Dissertation erschienen sind, veröffentliche ich sie auch an dieser Stelle, denn sie bilden das stärkste Argument für die Interpretation, die ich dieser Erscheinung gebe, worauf aber niemand zu achten scheint.

Ich erkläre die Aktivierung des Bleies auf der dem Polonium abgewendeten Seite als eine Anregung des Bleies durch die α -Strahlen des Poloniums. Diese Anregung wird stark durch die Einstrahlung der Sonne gefördert, die die Erscheinung auslöst, welche alsdann von selbst weitergeht, wie es die Kurven zeigen: zunächst der Übergang zum Maximum und dann eine exponentielle Abnahme, genau das Verhalten einer radioaktiven Substanz, die im Entstehen begriffen ist.

Diese für den radioaktiven Zerfall charakteristischen Kurven sind durch die Annahme der Polonium-Wanderung, die von den Dimensionen und der Natur des Bleiblättchens abhängen sollte, nach Rona und Schmidt und Montel nicht erklärbar; sie sind einzig und allein eine Funktion der aufgetragenen Poloniummenge und man kann die Erscheinung nur mit Blei bekommen. Es scheint mir unmöglich, einen Zusammenhang zwischen meinen Kurven und den Hypothesen der erwähnten Autoren herausfinden zu können. Ich konnte außerdem eine Veränderung der Zerfallskonstante des Poloniums mit seiner Träger-substanz finden²⁾.

Über die Untersuchungen am schwarzen Uranoxyd läßt sich sagen, daß Herr B. nicht unter den gleichen Bedingungen gearbeitet hat wie ich.

a) Seine Expositionszeiten sind viel zu lang; nach einer achtstündigen Belichtung durch die Sonne muß das Uranoxyd jede der möglichen Veränderungen gezeigt haben, und in der Folge wird nichts mehr auftreten. Meine Expositionen haben nur 5 bis 10 Minuten betragen, wie beim Polonium. Bei der ersten Insolation findet man

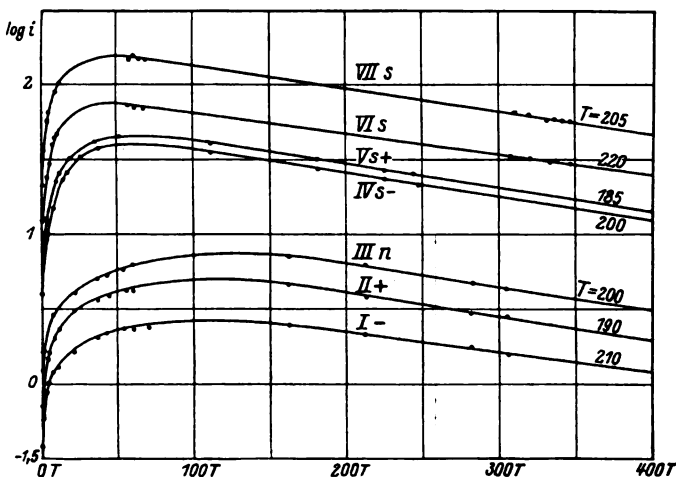


Fig. 1.

abgekehrten Seite durch eine Wanderung des Poloniums von der einen Seite auf die andere, wobei nach Ansicht dieser Verfasser die Substanz über den Rand des Blättchens gelangt sein soll; aber die photographische Aufnahme zeigt

1) Wiener Berichte, Abt. II a, 136, 1. und 2. Heft, 1927.

1) C. r., 183, 345, 1926.

2) C. r., 185, 122, 1927; Thèse de Doctorat, Paris 1924.

eine sehr auffällige Differenz zwischen den Ionisationsströmen vorher und nachher, die Abweichungen machen sich auch noch an den folgenden Tagen bemerkbar. Aber die Substanz zeigt eine Art Ermüdungserscheinung — bei einer zweiten und dritten Exposition wird der Effekt immer weniger und weniger deutlich. Vielleicht würde eine Nachmessung durch Herrn B. unter Berücksichtigung der hier angegebenen Schwierigkeiten zur Klärung beitragen.

b) Es scheint Herrn B. beim Lesen meiner Publikation entgangen zu sein, daß der Effekt besonders dann auftritt, wenn die Substanz sich auf einem Isolator befindet, und daß er sehr großen Schwankungen unterworfen ist. Es gibt Tage, an denen er Null ist, und in vielen Fällen nahm ich eine Linse zu Hilfe, um den Effekt auszulösen¹⁾.

c) Im übrigen tritt die Erscheinung um so deutlicher auf, je kleiner der Ionisationsstrom ist.

d) Der Apparat muß außerordentlich empfindlich sein, — ich habe in diesem Fall Messungen mit einem Elektrometer mit Quarz-kompensator gemacht.

e) Im besonderen habe ich keine Temperatur- und Druckkorrekturen angebracht, da sie für α -Strahlen nicht notwendig sind, und doch nur Faktoren einführen, die für so kleine Effekte nicht von Vorteil sind. Die Variation der Radioaktivität des Urans wurde, gerade als ich meine Versuche ausführte, auch von Herrn Szilard entdeckt, dem es in Südfrankreich nicht gelang, seinen Ionisationsstrom stets durch einen konstanten Wert zu kompensieren, weil im Grunde sein Normalpräparat sich änderte anstatt einen konstanten Betrag beizubehalten. Damals hielt Szilard dies noch für einen Fehler seiner Apparatur, aber späterhin nach meinen Bemerkungen hat er selbst die Änderung des Urans durch Sonnenbestrahlung festgestellt. Leider ist Herr Szilard vor Beendigung seiner Studien gestorben; aber seine Gattin, die ihn bei den Untersuchungen unterstützte, erinnert sich sehr deutlich dieser Tatsache und der Unterredung, die ich mit ihrem Mann über diesen Punkt geführt habe.

Herr B. stellt bei der Erwähnung des Bleies fest, daß meine Werte zehn- bis zwanzigmal größer als die seinigen sind, und also auch dort eine Diskrepanz unserer Messungen auftritt; aber dies rührt wohl davon her, daß Herr B. technisches Blei untersucht hat, während ich solches von der Bedachung des Observatoriums (von Paris) benutzte. In bezug auf das käufliche Blei sind wir vollkommen in Übereinstimmung: es ist sehr wenig aktiv, ja praktisch inaktiv, und es

bedarf in diesem Falle einer langen Isolation, um eine meßbare Aktivierung zu erzielen.

Was das Blei vom Dach des Observatoriums betrifft, das sehr lange exponiert war, so ist es deutlich radioaktiv, und seine Aktivität steigt nicht mehr. Ich lenke die Aufmerksamkeit auf eine Publikation, die Herrn B. entgangen ist. Sie enthält in bezug auf das Blei vom Observatorium die Bestätigung meiner Resultate durch Prof. Dr. Smits und seiner Mitarbeiter, und wurde in der holländischen Akademie publiziert¹⁾.

Ich glaube, daß das Elektrometer von Herrn B. unempfindlicher ist als das meinige. Er gibt an 1 Volt pro Skalenteil; für mein Elektrometer ist die Empfindlichkeit 0,1 Volt pro Skalenteil.

Die Tatsache, auf die ich besonders hinweisen muß, ist die, daß das Phänomen sehr veränderlich ist an verschiedenen Tagen, und mit Zeit und Zahl der Expositionen. Es ist manchmal Null. Es mag da günstige Bedingungen geben und solche, die den Effekt verhindern. Man kann an den photographischen Reproduktionen Nr. 1 und Nr. 2 (Fig. 2), die im Dunkeln durch die Eigenstrahlung von Bleioxyd nach einer Exposition von einigen Tagen erhalten werden, wobei das Bleioxyd einen Teil der Magneten bedeckte,

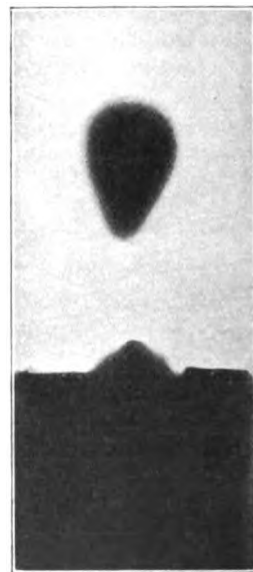


Fig. 2.
Nr. 1.

sehen, wie stark sie in ihrer Intensität variieren können. Eine so starke Wirkung wie bei Nr. 1

1) Proc. Ac. Holl. 32, Nr. 5, 1929. Eine andere Bestätigung wurde in Dijon von Prof. Boutaric erzielt, der auch in Dijon radioaktive Dächer gefunden hat. Prof. Bungelesianu von der Universität Bukarest hat ebenfalls die elektrische Entladung durch Blei beobachtet während eines Besuches in Paris.

1) C. r. 181, 774, 1925.

ist nur ein einziges Mal beobachtet; und ich vermag die Bedingungen, die sie begünstigen, nicht genau anzugeben.

In neuen, noch im Gang befindlichen Versuchen, stelle ich fest — was sehr leicht zu konstatieren ist und was wahrscheinlich Herrn Szilard an seinen Beobachtungen störte — daß der von dem schwarzen Uranoxyd bedingte



Fig. 2.
Nr. 2.

Ionisationsstrom stark variiert, wenn man ihn im Schatten oder in der Sonne mißt. So gab z. B. dieselbe mit Uranoxyd bedeckte Scheibe einen Strom von 20 Skt. in 30'' im Schatten, und von 20 Skt. in 40'' in der Sonne. Dieser Effekt beruht nicht auf einer Erwärmung, weil er zu plötzlich auftritt und weil man ihn zudem auch bei untergehender Sonne beobachten kann, wo die Wärmestrahlung zur Erwärmung der Apparate nicht mehr ausreicht. Außerdem: Auf die Dauer ermüdet die Substanz und man muß sie durch frische ersetzen um den Effekt weiter beobachten zu können. Wenn man den Apparat an einem wolkigen Tage hinausstellt, wenn abwechselnd dichte und dünnere Wolken vor der Sonne vorüberziehen, so wechselt die Stromstärke mit der Bedeckung der Sonne und zwar sehr plötzlich, wenn die Sonne frei wird. Ein Beispiel:

im Zimmer	40 Skt in 19''	
draußen	40 „ „ 26''	Wolken vor der Sonne
„	40 „ „ 21''	dichtere Wolken
„	40 „ „ 23''	Sonne abwechselnd frei und bedeckt
„	40 „ „ 31''	Sonne frei.

Es ist merkwürdig, daß der Strom schwächer ist in der Sonne als im Schatten; aber ich erinnere mich, daß an einigen Tagen der Ionisierungs-

strom vom Uranoxyd nach der Exposition schwächer als normal war, und an anderen Tagen viel stärker. Das hängt wahrscheinlich mit Umwandlungen des Urans zusammen. Diese Erscheinungen bleiben noch zu klären.

Was die Einwände von Herrn B. gegen den Sonneneffekt mit bezug auf die Radioaktivität des Bleis vom Dach des Observatoriums betrifft, so führe ich folgende Beweise an, welche zugunsten eines solchen Effektes sprechen:

a) Der Kalkstein neben dem Blei auf dem Dach des Gebäudes ist nicht radioaktiv, und das Eisen fast inaktiv.

b) Nach Herrn B.s Ansicht konnte der Staub eine Vorliebe für das Blei haben; aber er mußte trotzdem einer kräftigen Reinigung weichen. Durch Abwischen, Bürsten, Waschen mit fließendem Wasser und mit Seife, wurde der Staub entfernt, die Bleischeibe war sehr sauber geworden ohne indessen irgendwie an Radioaktivität verloren zu haben. Selbst wenn die Staubteilchen sehr anhänglich gewesen wären, hätte doch der größte Teil von ihnen entfernt sein müssen.

c) Im übrigen habe ich Staubproben der umliegenden Bleibedachung vor der Messung untersucht und inaktiv gefunden.

d) Wenn man mit Herrn B. die Annahme einer langlebigen radioaktiven Ablagerung auf dem Blei macht, so müßte man in diesem Falle eine kurzlebige Ablagerung (*Ra A, B, C*) entdecken können, die die erstere erzeugt hätte; das Blei vom Dache hätte viel aktiver sein müssen als das, das im Zimmer aufbewahrt wurde. Aber nichts von alledem zeigte sich; das Blei verlor seine Radioaktivität nicht, auch wenn es im Zimmer war, und selbst drei Jahre danach zeigte es die gleichen Eigenschaften wie am ersten Tage. Man bemerkt nur Unterschiede, wenn es sich auf dem Dach befindet, und eine Messung macht während die Sonne darauf scheint. In diesem Fall ist die Radioaktivität des Bleies stärker¹⁾. Es ist mir einmal aufgefallen, daß die radioaktiven Platten aus *Pb, Cu, Zn*, die von dem Dach (des Observatoriums) in ein Zimmer gebracht und dort aufbewahrt wurden, langsam ihre Aktivität einbüßten; aber ich glaube den Grund darin gefunden zu haben, daß sie aufbewahrt waren mit der aktiven Schicht nach unten; dieses Phänomen wird noch näher untersucht werden.

e) Von einer ganzen Probserie Metallplatten, die im Sommer 1928 während einiger Monate auf einer Hartgummiplatte auf dem Dach ausgesetzt gewesen sind, hat nur die Bleiprobe eine schwache permanente Aktivität behalten, obwohl sich Staub auf sämtlichen Platten abgesetzt haben mußte.

1) C. r. **184**, 1322, 1927.

f) Schnelle Aktivierungen von kurzer Lebensdauer wurden nur bei Insolation erhalten, niemals bei bedecktem Himmel oder gar am Abend; ich schließe daraus, daß Staubablagerungen ohne Einfluß waren.

g) Vielmehr die Natur der Bleistahlung und die der Zinkstrahlung sind verschieden und dies erklärt dann, daß es an der Natur der Metalle selbst und gar nicht an seiner Aktivierung durch Staub- oder Luftemanationen hält.

Die Hauptstütze für eine Aktivität des Bleies dürfte jedoch eine spektrographische Untersuchung bleiben, wobei sich Elektrometer- und Spektrographen-Messungen vorteilhaft in ihren Ergebnissen ergänzen können. Herr B. macht ferner noch eine Bemerkung zu der Hypothese von Prof. Deslandres, wonach eine durchdringende Strahlung die Erscheinung hervorruft, und er findet es seltsam, daß die Strahlung schon von den obersten Schichten des Bleies absorbiert werden sollte; aber es kann ja sein, daß sie nicht absorbiert wird, daß aber zur Erzielung des Effektes noch die Mitwirkung anderer von der Sonne ausgehenden Strahlen notwendig ist. Prof. Deslandres, der diese Untersuchungen mit großem Interesse verfolgt hat, äußerte sich folgendermaßen: „Es ist wohl möglich, daß die Sonne noch Einflüsse ausübt, wo mit irdischen Methoden nichts mehr erreicht werden kann“.

(Eingegangen 16. Februar 1930.)

Erwiderung auf die Bemerkungen von Frl. St. Maracineanu.

Von F. Běhouněk.

1. Über die Kolhörsterschen Ballonmessungen wurde deshalb nicht gesprochen, da sie zu den vorliegenden Experimenten keine Beziehung haben. Übrigens ist Frl. Maracineanu im Irrtum, wenn sie behauptet, daß „Kolhörster festgestellt habe, die Radioaktivität der Atmosphäre nehme mit der Höhe zu“ und sie verwechselt die Radioaktivität mit der ultrapenetranten Heßschen Strahlung.

2. Betreffs der Experimente, welche die vermutliche „Anregung des Bleies unter der Wirkung von α -Strahlen von Polonium“ angeben, behauptet Verfasserin, ihre Arbeit sei von der E. Ronas, Ewald A. W. Schmidts (Wien) und Frl. Montel (Paris) bloß in der Interpretation verschieden. Das ist richtig und es ist ein Beweis dafür, daß die Erklärung der übrigen Autoren auf natürlichen und bekannten Prozessen beruht,

während Frl. Maracineanu die Erklärung durch die unwahrscheinlichsten Erscheinungen zu geben trachtet, ohne vorher bewiesen zu haben, daß die gewöhnliche und auf definierbaren Prozessen beruhende Erklärung im gegebenen Falle keine Geltung habe. Das gilt auch von allen ihren übrigen Experimenten.

Die Kurven, welche Frl. Maracineanu von neuem wiedergibt, sind ebenso im Einklang mit der erwähnten logischen Erklärung der Aktivierung der ursprünglich inaktiven Seite des Bleies, welche die Wiener und Pariser Autoren dargelegt haben.

3. Was die Insolation des U_3O_8 betrifft erfahren wir erst jetzt von der Verfasserin, daß die Bestrahlungen bloß 5–10 Minuten dauerten und daß es sich um U_3O_8 handelte. In der ursprünglichen Arbeit werden diese Angaben schlechthin übergangen und offenbar als nebensächliche Einzelheiten betrachtet! Frl. Maracineanu irrt, wenn sie behauptet, daß meine U_3O_8 -Insolationen bloß 8 Stunden betrugen! In meiner Arbeit (S. 218, linke Kolonne, 12. Zeile von oben) steht wörtlich: „Das Uhrglaspräparat wurde dreimal bestrahlt, zum erstenmal 30 Minuten . . .“ Frl. Maracineanu gesteht selbst, daß der Effekt der Insolation sehr veränderlich ist und an manchen Tagen gleich Null gesetzt werden muß, daß es sich also um einen physikalisch nicht hinreichend definierten Effekt handelt. Dabei zögert sie aber nicht, den Grund der Erscheinung, deren Charakter sie selbst nur ganz unzureichend kennt, auf ganz ungewöhnliche Art zu erklären, ohne daß es ihr vorher gelungen wäre, die Erscheinung gründlich durchzustudieren und zu beweisen, daß die bekannten physikalischen Prozesse zu ihrer Erklärung nicht hinreichen. Der Verdacht, die piezoelektrische Installation sei zu den Messungen nicht genug empfindlich, ist vollständig unbegründet, da bereits 1 cm^2 von α -sattem U_3O_8 einseitig gemessen einem Strome von $1,73 \cdot 10^{-3}$ E.S.E. entspricht, und die Genauigkeit der genannten Installation (S. 217 meiner Arbeit): ± 3 Proz. von $3,80 \cdot 10^{-4}$ E.S.E. d. i. also $\pm 1,14 \cdot 10^{-5}$ E.S.E. betrug.

Wenn Frl. Maracineanu unter e) behauptet, es sei nicht notwendig die Ionisation für die α -Teilchen zu korrigieren, so gilt das bloß bei vollständiger Ausnützung der Reichweite der α -Strahlen und auch dann ist die maximale Differenz, welche durch die Korrektur verursacht wird, bloß 3,5 Proz. des mittleren Ionisationswertes und die unkorrigierten Kurven haben denselben unregelmäßigen Verlauf, wie die korrigierten, sie weisen nie Variationen auf, wie sie Frl. Maracineanu angibt und welche 22, ja sogar 100 Proz. des ursprünglichen Ionisationswertes betragen sollen.

4. Was die vermutliche Aktivierung des Bleis, Kupfers und Zinks betrifft sei folgendes bemerkt: Prof. A. Smits hat bestätigt, daß die Muster, welche ihm Frl. Maracineanu zur Messung zusandte und welche laut ihren Angaben vom Dache des Observatoire de Paris stammten, schwach radioaktiv waren. Im übrigen hat er jedoch entschieden in den „Comptes rendus“¹⁾. (Séance de 10 mars 1930) der Behauptung widersprochen, er hätte die Meinungen von Frl. Maracineanu über den Ursprung dieser Aktivität bestätigt. Er sagt wörtlich (loc. cit. p. 637): „Zusammenfassend können wir sagen, daß wir bisher im allgemeinen die Ergebnisse von Frl. Maracineanu nicht bestätigt haben, welchen Eindruck man aus ihrer Veröffentlichung haben könnte, sondern bloß ihre Messungen, welche die Radioaktivität des Bleies vom Observatoire de Paris betreffen, richtig fanden“.

Eine ähnliche Erklärung hat Prof. A. Boutaric gemacht, dessen Arbeit Frl. Maracineanu ebenfalls zur Stärkung ihrer Ansichten anführt. A. Boutaric²⁾ fand bei alten, lange exponierten Metallblechen (*Pb*, *Zn*, *Cu*) eine schwache Radioaktivität von der er jedoch, wie zu erwarten war, folgendes behauptet: „Der Umstand, daß Zink und Kupfer, welches lange an freier Luft exponiert wurde, radioaktiv werden könne, wie Blei, scheint nicht für die Hypothese von Frl. Maracineanu zu sprechen. Es scheint uns natürlicher zuzugehen, daß Metalle durch Adsorption die in der Luft und im Regenwasser enthaltenen radioaktiven Emanationen festhalten können. Der von Frl. Maracineanu angeführte Umstand, der Stein, welcher an das Blei des Daches des Observatoire de Paris grenzte, sei nicht radioaktiv gewesen, scheint dieser Annahme nicht zu widersprechen; entweder diffundieren die radioaktiven Emanationen tief in den Stein hinein, oder es wurde die an der Oberfläche festgehaltene induzierte Aktivität durch die langsame, jedoch stete Verwitterung des Steines unter dem Einfluß des Regenwassers weggefeht.“

5. Was den Einwand der Verfasserin betrifft, daß mein Elektrometer viel weniger empfindlich war, als das ihrige, so vergißt Frl. Maracineanu, daß die Voltempfindlichkeit bloß einen der Faktoren darstellt, welche die Empfindlichkeit eines Elektrometers bei der Messung von Strömen geringer Intensität bestimmen und daß die untere Grenze der Verwendbarkeit eines Elektrometers bei solchen Messungen durch den Wert seines Normalverlustes bzw. dessen Variationen gegeben ist. In meiner Arbeit sind beide Daten angeführt

(S. 218) und es ist klar zu ersehen, daß mein Elektrometer nur um wenig weniger empfindlich war, als das der Verfasserin, da sein Normalverlust $10,2 \cdot 10^{-5}$ E.S.E., betrug, während das Elektrometer der Autoren diesen Wert mit $7,8 \cdot 10^{-5}$ E.S.E. aufwies, der gemessene Effekt bei Frl. Maracineanu sogar 31,8 bis $175 \cdot 10^{-5}$ E.S.E. betrug. Mit meinem Elektrometer war es zumindestens möglich noch Effekte von $1 \cdot 10^{-5}$ E.S.E. zu messen.

6. Es scheint, daß Frl. Maracineanu ganz falsche Vorstellungen über die atmosphärische Radioaktivität hat, denn sie stellt sich vor, daß diese bloß an Staubpartikel gebunden sei und mit diesen einfach verweht werden könne. Sie vergißt, daß sich in der Luft Atome von *RaA*, *B*, *C* befinden, welche ihrem Charakter nach leichte Ionen sind, zum größten Teile positiv geladen, so daß sie sich an feste Medien anlagern und hier dauernd fixiert bleiben können. Auch die beträchtliche Radioaktivität der Niederschläge muß hier eine wichtige Rolle spielen. Bei der elektrochemischen Ausscheidung der Poloniumatome z. B., bei welcher die rotierende silberne Scheibe, auf welcher sich das Polonium absetzt, ohne Ladung ist, fixieren sich dennoch die Poloniumatome so fest, daß sie bloß durch energisches Reiben mit Schmirgelpapier, also durch Abkratzen von der Oberfläche des Silbers entfernt werden können. Seifenwaschungen und Abbürsten, welches Verfasserin erwähnt, bleibt ohne Einfluß. Ich habe nicht behauptet, „daß sich radioaktiver Staub mit Vorliebe auf Blei festsetzt“, wie es Frl. Maracineanu aufzufassen scheint, aber ich behaupte, daß jeder Gegenstand, welcher lange Zeit der Atmosphäre ausgesetzt ist, eine gewisse Radioaktivität erlangen muß, d. h. daß Atome von *RaA*, *B*, *C*, welche sich in der Luft befinden durch seine Oberfläche adsorbiert werden und über *RaD* in Polonium sich verwandeln. Wenn wir die Oberfläche abkratzen, erscheint eine inaktive Masse, wie dies auch Frl. Maracineanu festgestellt hat. Einen direkten experimentellen Beweis für diese Behauptung bringt die Arbeit von A. Lepape und M. Geslin, welche in den letzten Tagen¹⁾ erschienen und im Collège de France ausgeführt worden ist. Die Proben des Bleies vom Dache zeigten praktisch dieselbe schwache Radioaktivität, wie Schiefer vom selben Dache und in beiden Fällen verschwand diese Aktivität nach Abkratzen der dünnen oberflächlichen Schicht. Beide Autoren erklären freilich diese Erscheinung natürlicherweise als ein Depot der Luft-radioaktivität von *RaA*, *B*, *C*. Ganz ähnliche Resultate bringt eine weitere, von Boutaric

1) A. Smits und Frl. Macgillavry, C. R. **190**, 635, 1930.

2) A. Boutaric und Frl. M. Roy, C. R. **190**, 483, 1930.

1) C. R. **190**, 676, 1930.

und Frl. Roy durchgeführte Untersuchung. (C. R. 190, 1410, 1930.) Die beiden Autoren schließen aus ihren Messungen, daß „die Radioaktivität, welche von verschiedenen, in der freien Luft exponierten Stoffen (wie Metalle, Schiefer, Glas) gewonnen wird, nur durch die Radioaktivität des Regenwassers erklärt werden kann.“

7. Der Einwand von Frl. Maracineanu, sie müßte auch die kurzlebige Radioaktivität (von RaA , B , C) entdecken, falls die Aktivität der exponierten Metalle von der atmosphärischen Radioaktivität herkommt, würde nur dann zutreffend, wenn die Aktivierung ein regelmäßiger Vorgang wäre. Dies ist allerdings nur wenig wahrscheinlich, vielmehr soll diese Aktivierung von kompliziertem Charakter sein und stoßweise erfolgen (mit Niederschlägen als Hauptfaktor) und somit wird die gemessene Aktivität dem Gleichgewichtszustand zwischen RaA , B , C und D nicht entsprechen. Endlich muß aber RaD (und mit ihm Po) als langlebigstes Produkt verbleiben denn die kurzlebigen Elemente (RaA , B , C) sind in wenigen Stunden verschwunden. Da die Halbwertszeit von RaD etwa 20 Jahre beträgt¹⁾, ändert sich die Aktivität der entnommenen Probestücke mit der Zeit nur unmerklich, wie auch Frl. Maracineanu konstatiert hatte.

8. Schließlich sei noch bemerkt, daß auch die Spektral-Analyse, welche Frl. Maracineanu erwähnt, ein negatives Ergebnis hatte, Ch. Fabry und E. Dubreuil sagen hierüber folgendes²⁾: „Nach den Angaben von Frl. Maracineanu³⁾ sollen die im Institut d'Optique unter der Mitwirkung von H. Dubreuil vorgenommenen Experimente die Transformation von Blei in Gold, Quecksilber und Helium durch sehr langdauernde Sonnenstrahlenwirkung dargetan haben.

Wir sind verpflichtet bekanntzugeben, daß die erwähnten Experimente zu gerade entgegengesetzten Resultaten geführt haben als welche von Frl. Maracineanu angeführt wurden. Keine Spur von Gold und Quecksilber konnte in den untersuchten Bleiprobe, welche von den alten Dächern stammten, festgestellt werden. Kein Unterschied zwischen beiden Seiten der Bleiplatten war zu finden. Schließlich war es unmöglich aus diesem Blei auch nur die geringsten Spuren von Helium zu gewinnen.“

Diese Erklärung bedarf keines Kommentars.

1) Journal de Physique (6), 10, 385, 1929.

2) Ch. Fabry und E. Dubreuil, C. R. 190, 91, 1930.

3) St. Maracineanu, Bulletin de la Section scientifique de l'Académie roumaine (6), 12, 1929, S. 1.

Praha, Staatl. radiologisches Institut, März 1930.

(Eingegangen 1. April 1930.)

Bemerkungen zur Erwiderung des Herrn Běhounek.

Von Stéphanie Maracineanu.

Zu der Erwiderung des Herrn Běhounek habe ich noch folgende kurze Erklärung zu geben:

1. Ich verstehe nicht, daß der Gang meiner Kurven¹⁾, die für den radioaktiven Zerfall so charakteristisch sind, Herrn B., einen Kenner der Materie, nicht überrascht hat; und warum er nicht einsehen will, daß eine solche Konstanz und Regelmäßigkeit nicht durch Effekte erklärt werden kann, die ja stets an die verschiedene Form und Zusammensetzung der Bleiplatten geknüpft sind²⁾.

2. Der Effekt, den die Sonne auf den radioaktiven Zerfall ausübt, hat sich mir von Anfang an gezeigt, und ich habe alle Einwände, die andere Forscher dieses Gebietes vorbrachten, erst nachdem ich sie genau studiert hatte, zurückgewiesen. Eine außerordentlich wichtige Tatsache ist ferner die, daß die Strahlung des Bleis von der des Zinks verschieden ist. Die Insulationsdauer des Uranoxyds soll nur wenige Minuten betragen; um jedoch einen Effekt zu erhalten, muß man den Versuch an einem geeigneten Tage ausführen³⁾.

3. Eines der Argumente, das Herr B. gegen mich besonders anführt, sind die Untersuchungen von Fabry⁴⁾, der die Richtigkeit der von mir vorgenommenen spektroskopischen Untersuchung der Bedachung des Observatoire de Paris bestreitet⁵⁾. Im Gegensatz zu meinen Resultaten kann er weder Spuren von Gold, noch von Helium oder Quecksilber in der Bleibedachung feststellen. Herr B. hat jedoch ebenso wie Fabry übersehen, daß Blei niemals ohne Quecksilber auftritt, wie es aus der Veröffentlichung von Smits⁶⁾ zu ersehen ist, die ihm ja bekannt war. Smits sagt darin: „Sofern man Blei nicht ganz besonders vorbehandelt, findet man bei einer spektroskopischen Untersuchung stets Quecksilberlinien“. Dieses Quecksilber, das alle Experimentatoren als eine immer vorhandene Unreinheit stört, dürfte im Blei als Folge einer radioaktiven Umwandlung aufgespeichert worden sein, etwa auf ähnlichem Wege, auf dem sich Blei in den radioaktiven Mineralien ansammelt, woraus sich

1) Maracineanu, Physik. Zeitschr. 31, 1033, 1930.

2) Rona u. Schmidt, Wiener Ber., Abt. II a. 136, 1. u. 2. Heft, 1927.

3) Montel, Comptes r. 185, 122, 1927.

4) Ch. Fabry et Dubreuil, Comptes r. 190, 91, 1930.

5) Maracineanu, Bull. Sect. Scient. Ac. Roumaine 6, 12, 1929.

6) Smits, Comptes r. 190, 635, 1930.

ergibt, daß die Ergebnisse Fabrys anzuzweifeln sind und nicht die meinigen.

4. Schließlich kann ich noch eine Erscheinung anführen, die zu ihrem Beweis keines Elektrometers oder Spektrographen bedarf, sondern die jeder beobachten kann, nämlich die Rückwirkung der der Sonne ausgesetzten radioaktiven Substanzen auf die atmosphärischen Niederschläge. Es regnet, wenn man radioaktive Substanzen der Sonne aussetzt, meistens regnet es sogar stark¹⁾. Die Natur gibt die beste Ant-

¹⁾ Maracineanu, Les substances radioactives peuvent provoquer la pluie. Cultura Nationala 5, 6. Juni 1930, Bucarest. Ausführung des Versuchs

wort auf die ganze Frage, und man sieht, daß der Einfluß der Sonnenstrahlung auf dem Gebiet der Radioaktivität viel beträchtlicher ist, als man annimmt.

besonders morgens, wenn die unteren Luftschichten noch feucht sind, gegebenenfalls mit Hilfe einer Lupe. Expositionszeit eine Stunde oder weniger — jedenfalls solange bis Wolkenbildung auftritt. Hinreichend ist eine kleine Menge schwarzen Uranoxyds auf einer Scheibe von 8 bis 10 cm Durchmesser. Das beste und schnellste Ergebnis erhält man auf einem See.

Faculté de Science de Bucarest. Laboratoire d'Electricité 8. Juli 1930.

(Eingegangen 17. Juli 1930.)

BESPRECHUNGEN.

Hans Driesch, Relativitätstheorie und Weltanschauung. 2. Aufl. 8°. VIII u. 103 S. Leipzig 1930. Quelle & Meyer. Geh. RM 3.—, geb. RM 4.—.

Der verheißungsvolle Titel, als Autor der bekannte Leipziger Philosoph: man beginnt das Buch mit Interesse zu lesen. Die Bereicherung, die man nach Studium der Schrift mit sich nimmt, ist die Erkenntnis, daß die Plattform des Physikers und die Plattform des Philosophen so wesensverschieden sind, daß sie sich nicht mehr verstehen. Der Verfasser hatte offenbar allen guten Willen, die Einsteinsche Lehre ohne vorgefaßte Meinung kennenzulernen, um sie dann vom Standpunkt des Philosophen zu beurteilen. Im zweiten Teil der Schrift, bei der Behandlung der „allgemeinen“ Theorie, ist es ihm auch gelungen, die Beziehungen zur Geometrie und das Wesen der nicht-euklidischen Geometrien klarzulegen. Die Entwicklung bis dahin, die Notwendigkeit der Problemstellung mußten ihm jedoch undeutlich bleiben, da er die „spezielle“ Theorie in falscher Beleuchtung sieht und ihrer so auch nicht gerecht werden kann. Offenbar ließ er sich da zu einseitig von den gegnerischen Schriften beraten, die natürlich für den Nicht-Physiker bei weitem verständlicher sind, dafür aber den Sachverhalt nur unvollständig, wenn nicht geradezu unrichtig zum Ausdruck bringen. Sonst hätte ihm unmöglich entgehen können, daß die naive Erklärung mit dem „mitgeführten Äther“ unweigerlich zu den schwersten Konflikten mit den viel größeren „Effekten erster Ordnung“ führt, daß „die Erweiterung des Ergebnisses von Michelson“ (S. 15) keinesfalls, wie er glaubt, ohne zwingende Experimentalerfahrungen erfolgt, daß überhaupt die formale Richtigkeit der Einsteinschen Erklärung bei der erdrückenden Fülle des Tatsachenmaterials von jedem unvoreingenommenen Beurteiler auch dann zugegeben wird, wenn er bei der Deutung der Formeln den Einsteinschen Weg nicht mitmachen will.

So kommt es auch, daß der scharfe Unterschied zwischen der Lorentzschen Lehre und der Einsteinschen Theorie nicht zum Vorschein kommt.

(Von „verschiedenen Zeiteinheiten“ ist bei Einstein ebenso wenig die Rede, wie von verschiedenen Längeneinheiten. Die Relativierung der Gleichzeitigkeit ist das einzig ausschlaggebende, verbunden mit der Unveränderlichkeit der Maßstäbe.) Bei dieser Sachlage ist es nicht zu verwundern, daß der speziellen Relativitätstheorie jedes weltanschauliche Moment abgestritten wird, sie handelt ja „nur von einer sich aus gewissen Sachlagen als denkbar ergebenden, aber nie praktisch verwirklichten Beschränktheit menschlicher Messungen“. Dieser Irrtum wird freilich auch durch die sachlich richtigen Darstellungen der Relativitätstheorie nahegelegt, die an der ersten Einsteinschen Arbeit hängengeblieben sind: Die Tatsachen zwingen uns zur Annahme, daß eine absolute Bewegung nirgends auffindbar ist, um diesem Tatbestand gerecht zu werden, postulieren wir die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit. Das sieht freilich arg nach menschlichem Unvermögen aus. Die Aufdeckung des inneren Grundes dieses Postulats, die Erkenntnis, daß hier kein physikalisches, sondern ein metrisches Problem vorliegt, kam erst später und war gerade „weltanschaulich“ von größter Bedeutung, während die rein phänomenologisch eingestellte Naturerkenntnis von heute, die die Relativitätstheorie nur beschreibungsmäßig gelten lassen will, diesen Schritt nicht mehr (oder zumindest nur äußerlich) mitmachte. So entsteht die eigentümliche Erscheinung, daß Einstein vielfach als Vollender Machscher Ideen figuriert (hier S. 85), obwohl man sich einen größeren Gegensatz, als die nüchtern analysierenden Gedankengänge Machs und die prophetisch konstruktiven Gedankengänge Einsteins kaum vorstellen kann.

Wie steht es nun mit der weltanschaulichen Bedeutung der „allgemeinen“ Theorie? Auch hier ist das Ergebnis der Kritik rein negativ. Eine Analyse der Wirklichkeit, die „Real-Ontologie“, führt zu dem Resultat, daß der Naturraum mit dem anschaulichen Raum zusammenfallen muß. Der nicht-euklidische Raum Einsteins ist aber nicht-anschaulich, also kommt ihm gar keine Beziehung zur Wirklichkeit zu, ist lediglich als mathematische Fiktion zu betrachten. Wenn also — um eine naheliegendes Ge-

dankenbeispiel zur Gegenillustration zu wählen — ein mit zweidimensionaler Anschauung begabter Physiker, der auf einer schwach gekrümmten Kugeloberfläche lebt, aus seinen Messungen den Schluß zieht, sein Naturraum müsse eine „Krümmung“ haben, obwohl er sich das anschaulich absolut nicht vorstellen kann, da seine Anschauung rein euklidisch ist: sollte er da den Rückzug antreten und mit den unglücklichsten Ausflüchten den euklidischen Raum retten wollen, weil ihm der Philosoph auf Grund der Real-Ontologie vorschreibt: „Ich weiß um wenige Dinge so sicher, wie ich um die absolute Gültigkeit der euklidischen Geometrie für die Physik weiß.“ (S. 79)? Er müßte aber dann schon viel früher kapitulieren. Denn mit derselben „Real-Ontologie“ kann man beweisen, daß es ein vollständiger Unsinn ist, wenn man zwischen zwei der Anschauung nach so vollständig heterogenen Dingen wie Wärme und Licht denselben Unterschied konstruiert, wie zwischen einem tiefen und einem hohen Ton. Und doch tut die Physik dieses und muß es tun, wenn sie nicht auf jede tiefere Erkenntnis verzichten will. Ihr kommt es auf das ontologische Problem gar nicht an, sie weiß sehr gut, daß die Anschauung menschengebunden und darum unwichtig ist, daß sie wohl eine notwendige Pforte zur Erkenntnis der Natur darstellt, aber keineswegs mit der Natur selbst zusammenfällt. Daß also die Methode der theoretischen Physik im Metaphysischen wurzelt, wenn man das rein „Physikalische“ auf den unmittelbar gegebenen Erfahrungsinhalt beschränken will.

Einem Philosophen, der nicht einseitig an den Positivismus verschworen ist, wäre es eine dankbare Aufgabe gewesen, das prophetisch Neue, das in der Tat „Weltanschauliche“ der Einsteinschen Leistung zu würdigen, zu erkennen, daß hier — trotz allem unbefugten Anhimmeln von seiten halbgebildeter Kreise — etwas wirklich Großes am Werke war. Und das geschichtlich Einzigartige aufzuzeigen, das da vor sich ging: den Rückschlag von Galilei zu Aristoteles. In Form des in der Geschichte der exakten Wissenschaften noch nicht dagewesenen Versuchs, die Natur nicht einfach zu beschreiben, sondern sie auf Grund der logischen Intuition von innen heraus zu verstehen. Ein Rückschlag, der durch die begnadete Erleuchtung gleichzeitig zum ungeheuren Vorsprung wurde. Denn niemals hätte man auf dem „erlaubten“ Wege der Empirie zu solchen Erkenntnissen gelangen können, die so umfassend sind und so tief bis an die Wurzeln unserer Naturschauung heranreichen.

Das alles soll aber nichts anderes sein, als freies Spiel der mathematischen Phantasie (S. 1). So muß es ja auch erscheinen, wenn man in der Mathematik nur eine Dienerin der spezialistischen Physik sieht (S. 93) und nicht vielmehr einen Wegweiser zur einheitlichen Erfassung der Natur. Ja, wenn man im innersten Herzen die ganze mathematische Methode verneint, da sie die Natur wirklichkeitsarm macht (S. 87).

Sollte aber das Wort „Spiel“ hier am richtigen Platze sein, so ist es ein Spiel, das geädelt wird durch die ewige, unverrückbare Sehnsucht des Denkens nach dem Wesentlichen. — dasselbe Spiel, das die Philosophie selber in ihren großen systembildenden Zeiten getrieben hat. Lanczos.

E. Mallett, Telegraphy and Telephony, including Wireless. Gr. 8°. IX u. 413 S. mit 287 Abb. London 1929. Chapman & Hall. Sh. 21.—.

Wer sich über die moderne Fernmeldetechnik orientieren will, wird bezüglich der Literatur eine Schwierigkeit darin finden, daß der Stoff entweder in Zeitschriften verstreut oder in Lehrbüchern, in denen man ihn kaum vermutet, zusammengesucht werden muß, namentlich dann, wenn auch die technische Seite interessiert. Das vorliegende, vorzüglich ausgestattete Buch behandelt den Gegenstand als Spezialgebiet mit mathematisch-physikalischer Zuverlässigkeit, und nimmt auf die technische Seite in einer Weise Rücksicht, die es ermöglicht, sich von den zum Teil etwas komplizierten Anordnungen eine gute Vorstellung zu machen.

Es ist ein typisches „textbook“, das dem Studierenden einen gerundeten Überblick geben will und zerfällt in drei Teile: Leitungstelegraphie, Leitungstelefonie, Drahtlose. Der Schwerpunkt liegt in den beiden ersten Teilen, die dem Physiker wohl vorwiegend von Interesse sein werden. Einige Stichworte mögen deren Inhalt andeuten: Einfache Apparaturen (technischer Überblick). Kurze Leitungen (Leistungsverluste, Ein- und Ausschaltvorgänge — theoretisch). Akustische Grundlagen: Formanten. Resonanzkurven, Dämpfungen, Modelle, Betonung der elektro-akustischen Analogien (Verf. hat auf diesem Gebiete gearbeitet), Mikrophone, Telefonempfänger, Lautsprecher, Transformatoren, Fortpflanzung längs Leitungen, künstliche Leitungen, Filter, Interferenzprobleme, Meßtechnik, Elektronenröhren, Verstärker, Röhrengeneratoren, Signalapparaturen, automatischer Verkehr. — Hervorzuheben sind die recht guten graphischen Darstellungen und Abbildungen; soweit es die technische Seite angeht oft in guter halbperspektivischer Art. Unvorteilhaft berührt, daß außer der theoretischen Telegraphie von Breisig gar keine deutsche Literatur, die doch auf diesem Gebiete recht reichhaltig ist, erwähnt wird. H. Hörig.

Berichtigung

zu dem Vortrag von H. Lucas, „Zur quantitativen Spektralanalyse der Alkalien“, Physik. Zeitschr. **31**, 804, 1930.

Bei der Berechnung der absoluten Werte der Intensitätsverhältnisse der Na-Linien ist ein Versehen unterlaufen. Auf S. 804 müssen die vier zuletzt angegebenen Intensitätsverhältnisse lauten:

statt:	0.445	1.16	1.94	1.73
richtig:	0.855	5.50	20.0	3.8

Die angegebenen Fehlergrenzen werden davon nicht berührt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

In den Ruhestand: Der ord. Professor für Elektrometallurgie und Hüttenkunde an der Bergakademie Freiberg Geh. Bergrat Dr. Ing. Carl Schiffner.

Berichtigung zu S. 592: Der ord. Professor an der Bergakademie Freiberg i. S. Dr. Georg Brion ist nicht in den Ruhestand getreten, sondern verbleibt ord. Professor der Elektrotechnik.

Gestorben: Der ord. Professor für Physikalische und Theoretische Chemie an der Tschechischen Chemisch-technologischen Hochschule Dr. František Wald.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 12.20, im Ausland 3.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet. Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. P. Debye, Leipzig C 1, Linnéstr. 3, Physikalisches Institut, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 23

Ausgegeben am 1. Dezember 1930
Nr. 819. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

- E. Neusser, Bemerkungen zur Van-der-Waalsschen Gleichung. S. 1041 - bis 1051.
G. Placzek, Über die Lichtstreuung beim kritischen Punkt. S. 1052—1056.

Vorträge und Diskussionen des VI. Deutschen Physikertages in Königsberg, Pr., vom 4.—7. September 1930:

- R. Seeliger, Das Eingreifen der Atomphysik in die technische Anwendung der Gasentladungen. S. 1056—1057.
K. Krüger und H. Plendl, Untersuchungen über Schwunderscheinungen bei kurzen Wellen. S. 1057—1058.
R. Goldschmidt, Ferromagnetische Materialien bei schwachen Wechsel- feldern. S. 1058—1060.
K. Herrmann, Zur röntgenographischen Strukturerforschung des Gelatine- micells. S. 1060—1061.
H. Herrmann und R. Jaeger, Messungen an extrem harten Röntgen- strahlen. S. 1061—1062.
A. Schulze, Über die elektrische Leitung in Silizium. S. 1062—1064.
E. J. M. Honigmann, Ein neuer Hauptsatz für reale Gase und Dämpfe. S. 1064—1065.
A. Corlin, Ergebnisse der Ultrastrahlungsmessungen in Nordschweden. S. 1065—1071.

Besprechungen:

- C. Matschoss, Das Deutsche Museum. 2. Aufl. S. 1072.
S. Valentiner, Vektoranalysis. S. 1072.
L. Heffter, Nichteuklidische Geometrie der Ebene und des Raumes. S. 1072.
P. J. Richard, La Gamme. Introduction à l'étude de la musique. S. 1072. —
G. Linck, Ernst Abbe, Jenaer akademische Reden. S. 1072.

Tagungsberichte. S. 1072. — Personalien. S. 1072. — Gesuche. S. 1072

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat

Quarz

Flußspat

Gips u. Glimmer

Steinsalz

Glas

B. Halle Nachfl.

Optische Werkstätten

Berlin-Steglitz

Eingegangene Bücher

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle)

Kronig, R. de L., Band Spectra and Molecular Structure. 8°. X, 163 S. Mit 16 Abb. im Text. Cambridge 1930. University Press. Geb. Sh. 10/6.

Landé, A., Vorlesungen über Wellenmechanik. Gehalten an der Staatsuniversität zu Columbus U.S.A. 8°. IV, 132 S. Mit 15 Abb. im Text. Leipzig 1930. Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H. Kart. RM 9.50.

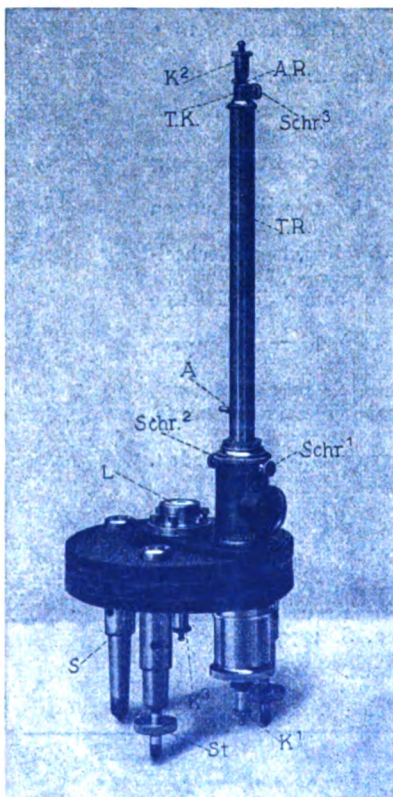
Leipziger Vorträge 1930. Elektroneninterferenzen. Hrsg. v. P. Debye. 8°. VI, 85 S. Mit 18 Abb. im Text und auf 1 Tafel. Leipzig 1930. S. Hirzel. Kart. RM 6.—

Mott, N. F., An Outline of Wave Mechanics. 8°. V, 157 S. Mit 21 Abb. im Text. Cambridge 1930. University Press. Geb. Sh. 8/6.

GÄTI's Barretter-Meßsatz mit zwei Barrettern (Kompensations-Barretter).

Auch als WATTMETER zu gebrauchen für Telephonfrequenzen, Radiofrequenzen, Superfrequenzen. Preis ohne Galvanometer, Galvanometer-Shunt, Akkumulatoren, ohne WATTMETER-Transformator-Spulen, nur der Meßsatz § 100.—, loco Budapest, verpackt für Postsendung mit vier Reserve-Barrettern.

BÉLA GÄTI, 562 West 183rd Street, NEW YORK City N. Y. oder FRANZ FEHER, VII Rakoczy-ut 22, BUDAPEST (Ungarn)



Physik.-mech. Institut von
Prof. Dr. Max Th. Edelmann & Sohn
München, Nymphenburger Str. 82

Hochempfindliches Drehspulen- Galvanometer mit Extra-Einsatz

Einsatz

mit hoher Windungszahl:

Stromempfindlichkeit: ca. 5×10^{-10} Am-
pere — 1 mm Ausschlag bei 1 m
Skalenabstand

Ballistische Empfindlichkeit:

ca. $1,2 \times 10^{-9}$ Coulomb — 1 mm Aus-
schlag bei 1 m Skalenabstand

Widerstand der Drehspule ca. 450 Ohm

Dämpfungswiderstand ca. 15000 bis
20000 Ohm

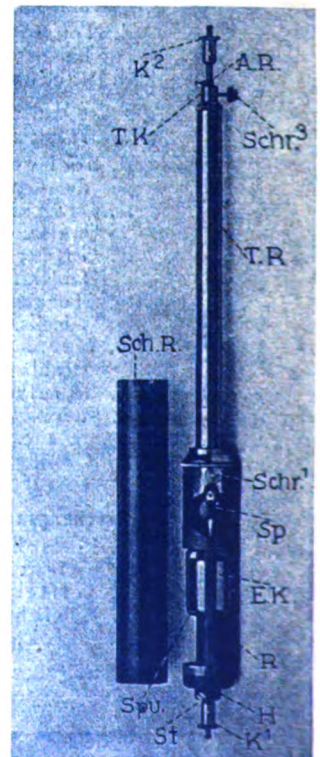
Einsatz

mit niedriger Windungszahl
für Thermostrome:

Stromempfindlichkeit: ca. 8×10^{-9} Am-
pere — 1 mm Ausschlag bei 1 m
Skalenabstand

Widerstand der Drehspule ca. 8 Ohm

Dämpfungswiderstand ca. 100—150 Ohm



Kat. 35, Spezialliste Nr. 32 über Seitengalvanometer und Registrierapparate,
Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisions-Schulapparate gratis und franko

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 23

1. Dezember 1930

Redaktionsschluß für Nr. 1 am 10. Dezember 1930

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. Neusser, Bemerkungen zur Van-der-Waalsschen Gleichung. S. 1041.

G. Placzek, Über die Lichtzerstreuung beim kritischen Punkt. S. 1052.

Vorträge und Diskussionen des VI. Deutschen Physikertages in Königsberg, Pr., vom 4.—7. September 1930.

R. Seeliger, Das Eingreifen der Atomphysik in die technische Anwendung der Gasentladungen. S. 1056.

K. Krüger und H. Plendl, Untersuchungen über Schwunderscheinungen bei kurzen Wellen. S. 1057.

R. Goldschmidt, Ferromagnetische Materialien bei schwachen Wechselfeldern. S. 1058.

K. Herrmann, Zur röntgenographischen Strukturermittlung des Gelatinemicells. S. 1060.

H. Herrmann und R. Jaeger, Messungen an extrem harten Röntgenstrahlen. S. 1061.

A. Schulze, Über die elektrische Leitung in Silizium. S. 1062.

E. J. M. Honigmann, Ein neuer Hauptsatz für reale Gase und Dämpfe. S. 1064.

A. Corlin, Ergebnisse der Ultraschallmessungen in Nord-Schweden. S. 1065.

Besprechungen:

C. Matschoss, Das Deutsche Museum. 2. Aufl. S. 1072.

S. Valentiner, Vektoranalysis. S. 1072.

L. Heffter, Nichteuklidische Geometrie der Ebene und des Raumes. S. 1072.

P. J. Richard, La Gamme. Introduction à l'étude de la musique. S. 1072.

G. Linck, Ernst Abbe, Jenaer akademische Reden. S. 1072.

Tagesereignisse. S. 1072.

Personalien. S. 1072.

Gesuche. S. 1072.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Bemerkungen zur Van-der-Waalsschen Gleichung.

Von E. Neusser.

Die in der Van-der-Waalsschen Gleichung auftretenden Koeffizienten a und b wurden noch nie ohne jegliche theoretische Voraussetzung berechnet. Sie wurden bisher meistens aus den kritischen Daten erschlossen. Es ist aber bekannt, daß sie mit dem Druck und mit der Temperatur veränderlich sind. Es ist natürlich nicht möglich, aus dem beobachteten Werte eines Volumens bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur beide Größen a und b zu erhalten, wenn diese noch Funktionen von Druck und Temperatur sein können; und irgendeine Beziehung zwischen beiden Größen anzunehmen (etwa a proportional zu b^1) entbehrt jeder Begründung. Dagegen werden a und b jedenfalls kleine Größen und stetige Funktionen von Druck und Temperatur sein. Man wird demnach zwei Beobachtungen bei möglichst nahe beieinander liegenden Druck- und Temperaturverhältnissen wählen und aus diesen zwei Angaben die zwei Unbekannten a und b berechnen; diese werden dann für einen mittleren Druck und eine mittlere Temperatur nicht viel vom wirklichen Wert abweichen.

1) J. J. van Laar, „Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten usw.“ Leipzig, Voß, 1924, S. 21.

Es wird sich später zeigen, daß fast immer die beiden Korrekptionsgrößen sich mit dem Druck viel weniger ändern als mit der Temperatur. Daher können zwei Druckwerte bei ein und derselben Temperatur viel eher als „nahe beieinander liegend“ gelten als zwei Temperaturen bei ein und demselben Druck. Die Rechnungen wurden daher durchwegs längs Isothermen durchgeführt. Bezeichnet man die Zustandsgrößen in den beiden Zuständen durch angehängte Indizes, so erhält man aus den beiden Zustandsgleichungen

$$\left(p + \frac{a}{v_1^2}\right)(v_1 - b) = RT$$

und

$$\left(p + \frac{a}{v_2^2}\right)(v_2 - b) = RT$$

als Bestimmungsgleichung für b :

$$b^2 + 2Ub - S = 0.$$

U und S haben die Bedeutung:

$$2U = RT \cdot \frac{v_2^2 - v_1^2}{p_2 v_2^2 - p_1 v_1^2} - v_1 - v_2, \quad (1)$$

$$S = v_1 v_2 \cdot \left(RT \cdot \frac{v_2 - v_1}{p_2 v_2^2 - p_1 v_1^2} - 1 \right). \quad (2)$$

Daraus folgt:

$$b = -U \pm \sqrt{U^2 + S}. \quad (3)$$

Die Wahl des Vorzeichens der Wurzel richtet sich nach dem Vorzeichen von U . U ist meist positiv, kann aber bei sehr hohen Drucken auch negativ werden. b darf nun weder negativ sein, noch auch große Werte annehmen, daraus ergibt sich die Regel: Wenn U positiv ist, ist die Wurzel auch positiv und vice versa.

Eine Approximation der Wurzel durch Reihenentwicklung ist nur dann von Vorteil und sogar geboten, wenn $p_2 v_2^2 - p_1 v_1^2$ sehr klein $= \Delta$ ist. Dann wurde nach folgender leicht abzuleitenden Näherungsformel gerechnet:

$$b \cong \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} - \frac{\Delta}{RT} \cdot \frac{v_1^2 v_2^2}{(v_2 - v_1)(v_1 + v_2)^3} \quad 1).$$

a ergibt sich aus:

$$a = v_1^2 \left(\frac{RT}{v_1 - b} - p_1 \right) = v_2^2 \left(\frac{RT}{v_2 - b} - p_2 \right). \quad (4)$$

Man darf sich keiner Täuschung betreffs der Genauigkeit der errechneten Zahlen hingeben. Sämtliche vorliegende Messungen, auch die besten, erlauben auf dem soeben beschriebenen Wege nur eine sehr angenäherte Berechnung von a und b , etwa auf zwei Stellen genau. Für verschiedene Druckgebiete liegen natürlich die Verhältnisse mehr oder weniger günstig. Für hohe Drucke fallen die Korrekturen mehr ins Gewicht und lassen sich daher viel verlässlicher berechnen als für kleine Drucke. Für ganz kleine Drucke, d. h. solche, die eine Atmosphäre oder nicht viel mehr betragen, ist eine vernünftige Berechnung von a und b überhaupt nicht mehr möglich. Damit entfällt auch die Möglichkeit, einige wichtige Fragen zu beantworten, wie z. B. die Reduktion eines gemessenen Gasvolumens auf Normalumstände und ähnliches, was im Zusammenhange mit der Zustandsgleichung bei niederen Drucken steht.

Verwendete Einheiten und Konstanten.

Als Einheit des Druckes wurde die Atmosphäre gewählt, als Einheit des Volumens ein Liter. Sämtliche Zahlen beziehen sich auf ein Mol Wasserstoff, bzw. Kohlendioxyd. Die Festsetzung der Gaskonstante R und des Nullpunktes der absoluten Temperatur ergibt sich aus dem Rechnungsverfahren selbst. Man wird dazu Messungen bei niederen Drucken und möglichst hohen Temperaturen verwenden, und zwar bei einem Gas, das eine möglichst niedere kritische

1) Es ist dann immer $v_2 - v_1$ um Zehnerpotenzen größer als 1. Z. B. bei Wasserstoff, 0°C , $p_1 = 1800$, $p_2 = 1700$, $v_2 - v_1 = 0,00082$, $\Delta = -0,00002$. Die Reihenentwicklung, deren ersten zwei Glieder durch den obigen Ausdruck für b dargestellt sind, ist also auch genügend konvergent, um sich auf diese Glieder beschränken zu können.

Temperatur hat. Es kommt also vor allem Wasserstoff und Helium in Betracht. Das letztere ist nicht verwendbar, weil das Atomgewicht des Heliums nicht genügend genau bekannt ist¹⁾. Beim Wasserstoff kommen nur die Messungen von Holborn und Mitarbeitern²⁾ in Betracht, welche, wie es scheint, sehr verlässlich und gut ausgeglichen sind. Berechnet man nach diesen Messungen für eine bestimmte Temperatur über 0°C a und b für die beiden niedersten Drucke (1 m und 10 m Hg), so ergeben sich ganz unmögliche Resultate, wenn man für RT einen unrichtigen Wert gewählt hat: Wurde RT zu groß eingesetzt, so werden a und b viel zu groß (a bis fast zu 10 gegenüber 0—0,2 bei höheren Drucken, b mehrere Zehntel gegenüber ungefähr 0,02 bei höheren Drucken, wenn RT auch nur um 0,01 zu groß ist!). Ist RT zu klein, so werden diese Größen sogar imaginär. Das liegt daran, weil in diesem Temperatur- und Druckgebiet bei der Berechnung von b nach Gleichung (3) S die maßgebende Größe ist und S durch Multiplikation mit v_1 und v_2 gebildet wird, welches beide große Zahlen sind. Der Ausdruck in der Klammer muß also sehr klein sein, was nicht der Fall ist, wenn RT auch nur um wenig falsch ist. Man wird sich nicht weit von der Wahrheit entfernen, wenn man den Klammerausdruck geradezu $= 0$ setzt. Dann ergibt sich mit großer Genauigkeit:

$$RT = \frac{p_2 v_2^2 - p_1 v_1^2}{v_2 - v_1}.$$

So erhält man für die Temperaturen $t = 200^\circ$, 100° , 50° und 0° , die in der Tab. I in der zweiten Spalte angegebenen Werte für RT . Diese sind verglichen mit den Werten RT (Holborn), die auf folgende Weise zustande gekommen sind: Holborn gibt die durch Extrapolation gewonnenen Grenzwerte von $p v$ für $p = 0$ an. Aus diesen muß man durch Multiplikation mit dem Molvolumen (und mit einem Korrektionsfaktor, der nur sehr wenig größer als 1 ist, siehe darüber später bei Wasserstoff) auch RT erhalten.

Tabelle I.

t	RT	RT (Holborn)
200 ⁰	38,825	38,825
100 ⁰	30,622	30,623
50 ⁰	26,519	26,519
0 ⁰	22,415	22,415

1) Darüber soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

2) Holborn, Ann. d. Phys. **63**, (1920), 674. — Besonders aber Holborn und Otto, Zeitschr. f. Phys. **33**, 1, 1925.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung ist nicht verwunderlich, sie beweist nur, daß die Extrapolation von Holborn und der hier eingeschlagene Weg dieselben Resultate geben.

Aus diesen Zahlen sind nun die Größen R und T_0 (die absolute Temperatur des Eispunktes) einzeln zu berechnen. Durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate erhält man daraus:

$$R = 0,082051 \pm < 10^{-6}, \quad T_0 = 273,20^0 \pm 0,02,$$

wieder beides in Übereinstimmung mit den Standardwerten der Physikalisch-technischen Reichsanstalt¹⁾ ($R = 0,08204 \pm 0,00003$, $T_0 = 273,20^0$). Die angegebenen wahrscheinlichen Fehler folgen aus dem Ausgleichungsverfahren und beurteilen die Genauigkeit der Resultate sicher zu optimistisch.

Dazu sei noch bemerkt, daß man durch ein analoges Verfahren beim Helium wenigstens T_0 erhalten kann; es ergibt sich:

$$T_0 = 273,22^0,$$

also in befriedigender Übereinstimmung mit dem früheren. Mit den obigen Werten wurde alles folgende gerechnet.

Wasserstoff.

Die modernsten Werte für das Litergewicht des Wasserstoffs bei 0^0 und einer Atm. sind:

$$0,089\,869 \text{ (Morley 1896}^2\text{))}$$

$$0,089\,871 \text{ (Taylor 1917}^3\text{))}$$

Da diese Werte fast genau übereinstimmen, wurde das Mittel: $0,089\,870$ der Berechnung zugrunde gelegt. Daraus folgt mit Hilfe des Molekulargewichtes ($2,0156$) das Molvolumen zu

$$22,429 \text{ Liter/Mol.}$$

Die meisten Autoren geben das Produkt $p v$ an, bezogen auf $p v = 1$ für 0^0 und 1 Atm. Um sich auf ein Mol zu beziehen, muß man demnach alle diese Zahlen noch mit $22,429$ multiplizieren. Holborn⁴⁾ setzt $p v = 1$ für 0^0 und 1 m Hg Druck. Außerdem findet er für kleine Drucke:

$$p v = 0,99918 + 0,82094 \cdot 10^{-3} p + 0,3745 \cdot 10^{-6} p^2,$$

p in m Hg gemessen. Daraus folgt für eine Atm. $= 0,76$ m Hg: $p v = 0,999\,80$. Alle Angaben von Holborn sind also außerdem noch mit $1: 0,999\,80 = 1,00020$ zu multiplizieren.

Für den vorliegenden Zweck waren die Messungen folgender Forscher zu verwenden:

- 1) Henning, Zeitschr. f. Phys. **6**, 69, 1921.
- 2) Morley, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 271, 1896.
- 3) Taylor, Phys. Rev. **10**, 653, 1917.
- 4) Holborn, l. c.

1. Kamerlingh Onnes und Penning, Onnes Comm. Nr. 165 b (1923). Diese Messungen gehen bis zu den tiefsten Temperaturen herunter ($-243,88$).

2. Crommelin und Swallow, Comm. Leiden 172 a (1924).

3. Kamerlingh Onnes und Braak, Comm. Leiden 100 b (1907).

4. Witkowsky, Krakauer Anzeiger, 1905, 305 (teilweise).

5. Holborn, Ann. d. Phys. **63**, 674, 1920.

6. Holborn und Otto, Zeitschr. f. Phys. **33**, 1, 1925. Die modernsten und besten Messungen.

7. Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**, 68, 1893. Sehr umfangreiche Messungen bei hohen Drucken bis 3000 Atm.

8. Bridgman, Proc. nat. Ac. of Sc. **9**, 370, 1923. Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**, 568, 1923. Diese Messungen reichen bis zum unglaublich hohen Druck von über 12 000 Atm.

Von neueren Messungen mußten nur diejenigen der Leidner Schule, die 20^0 Isotherme betreffend¹⁾, und die von Bartlett²⁾ unberücksichtigt bleiben. Sie geben, auch wenn man einzelne Werte wegläßt, derartig streuende Resultate, daß daraus auch auf den allgemeinen Gang von a und b mit dem Druck nichts geschlossen werden kann.

Im folgenden sind die Resultate der Rechnungen in Form von Diagrammen wiedergegeben, und zwar geordnet nach steigenden Temperaturen.

Unter p ist immer der mittlere Druck $\frac{p_1 + p_2}{2}$ zu verstehen.

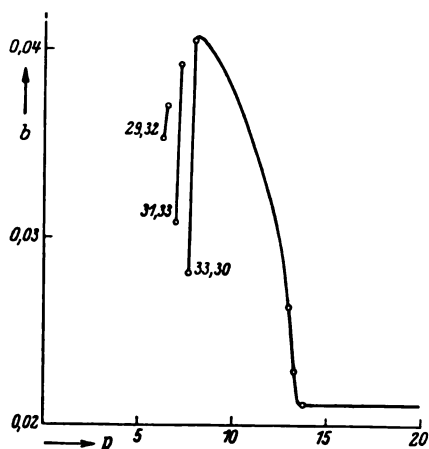
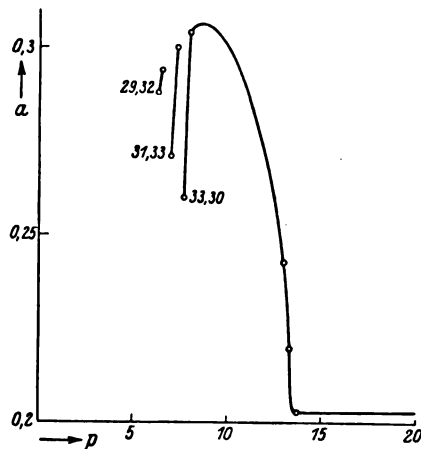
A) Temperaturen unterhalb und bis zur kritischen ($33,30^0$).

Man könnte die unregelmäßigen Werte bei den niederen Drucken für Irregularitäten, hervorgerufen durch Versuchsfehler, halten. Dem dürfte aber nicht so sein, denn erstens liegen die Messungen ziemlich dicht, zweitens fallen bei diesen tiefen Temperaturen die Korrektionsglieder b und $\frac{a}{v^2}$ gegenüber v und p sehr stark ins Gewicht³⁾, können also mit ziemlicher Sicherheit berechnet werden, und endlich drittens zeigt das Kohlendioxyd in der Nähe des kritischen

1) Schalkwijk, Comm. Leiden **70**, (1901). Kamerlingh Onnes, Dorsman und Holst, ebd. Nr. 146a (1915). Crommelin und Smid, ebd. Nr. 146c (1915).

2) Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 687, 1927.

3) Z. B. $T = 33,30$, $p = 8,155$, $b = 0,0405$ gegenüber $v = 0,2503$, $\frac{a}{v^2} = 4,86$ gegenüber $p = 8,155$.

Fig. 1. H_2 , Druckabhängigkeit von b ,
 $T = 29,32-33,30$.Fig. 2. H_2 , Druckabhängigkeit von a ,
 $T = 29,32-33,30$.

Punktes ein ganz analoges Verhalten, wie weiter unten gezeigt wird.

Man bemerkt, daß von $p = 13,7$ an b und a deutlich konstant bleiben; das Mittel für die Drucke von 13,7 bis ca. 50 Atm. ist:

$$\underline{b = 0,0211}, \quad \underline{a = 0,203}.$$

Zur Berechnung von Dampfdrücken oder der kritischen Daten ist leider das Beobachtungsmaterial noch zu dürftig. In dieser Beziehung liegen die Verhältnisse beim Kohlendioxyd weit aus günstiger (s. weiter unten). Wenn man aber $T_k = 33,30$ als kritische Temperatur des Wasserstoffs annimmt, so lassen sich wenigstens der kritische Druck und das kritische Volumen ganz gut berechnen. Durch graphische Interpolation kann man die Größen b und a mit einiger Sicherheit für jeden beliebigen Druck um 13 Atm. herum finden und kommt durch einiges Probieren bald auf den Druck p_k , bei dem die Isotherme einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente hat, oder anders ausgedrückt, wo T_k und p_k in die Zustandsgleichung eingesetzt eine Gleichung für v_k ergeben, die drei zusammenfallende Wurzeln hat. Man findet:

$$T_k = 33,30, \quad p_k = 13,0, \quad b_k = 0,0263, \quad a_k = 0,243;$$

die Gleichung für v_k lautet:

$$v_k^3 - 0,2367 v_k^2 + 0,1868 v_k - 0,0004912 = 0$$

und hat die dreifache Wurzel $v_k = 0,0789$. Die kritischen Daten wären demnach:

$$\underline{T_k = 33,30}, \quad \underline{p_k = 13,0}, \quad \underline{v_k = 0,0789}$$

Für die kritischen Daten wurde experimentell gefunden:

Dewar und Clerke¹⁾ (1902) $T_k = 32,2$, $p_k = 15$,
Olszewski (1906) $T_k = 32,4$, $p_k = 13,4-15$,
Bulle (1913) $T_k = 32,1$, $p_k = (11)$,
Kamerlingh Onnes, Crommelin und Cath
(1917) $T_k = 33,3$, $p_k = 12,8$,
Mathias, Crommelin und Kamerlingh
Onnes (1921) $T_k = 33,29$, $v_k = 0,0650$,
Mathias, Crommelin und Swallow (1924)
 $T_k = 33,2$, $p_k = 12,8$.

Wie man sieht, stimmen die experimentell gefundenen Werte, soweit man verlangen kann, mit unserer Berechnung überein, bis auf das kritische Volumen. Es ist aber bekannt, wie schwierig es ist, diese Größe auch nur annähernd richtig zu bestimmen. Daher ist wohl auch hierin keine ernstliche Diskrepanz zu erblicken.

B) Temperaturen oberhalb der kritischen bis ca. 50° abs.

Für $T = 34,9$ und $36,9$ sind auch hier a und b bei höheren Drucken deutlich konstant, und zwar ist im Mittel:

Für $T = 34,9$ im Druckgebiet 17,8—45 Atm.

$$\underline{b = 0,0211}, \quad \underline{a = 0,203}.$$

Für $T = 36,9$ im Druckgebiet 23,5—38 Atm.

$$\underline{b = 0,0212}, \quad \underline{a = 0,204}.$$

1) Literatur über die kritischen Daten des Wasserstoffes: Dewar, Chem. News **84**, 281, 293, 1901; Clerke, Proc. Roy. Soc. **68**, 62, 1901; Journ. phys. (4) **1**, 116, 1902; Olszewski, Ann. d. Phys. (4) **17**, 986, 1905; Ann. chim. phys. **8**, 193, 1906; Bulle. Physik. Zeitschr. **14**, 860, 1913; K. Onnes, Crommelin und Cath, Comm. Leiden **151**, 23, 1917; Mathias, Crommelin und K. Onnes, Onnes Comm. **154b**, 1921. Mathias und Crommelin, Onnes Comm. Suppl. **52**, 1924. Crommelin und Swallow, Onnes Comm. **172**, 1924. Das kritische Volumen wurde aus der angegebenen kritischen Dichte $d_k = 0,0310$ berechnet. Dewar (Proc. Roy. Soc. **73**, 251, 1904) findet $d_k = 0,033$, v. Laar (Chem. Weekbl. **16**, 1557, 1910) auf rechnerischem Wege $d_k = 0,0287$. Daraus würde folgen: $v_k = 0,0618$ bzw. $v_k = 0,0702$.

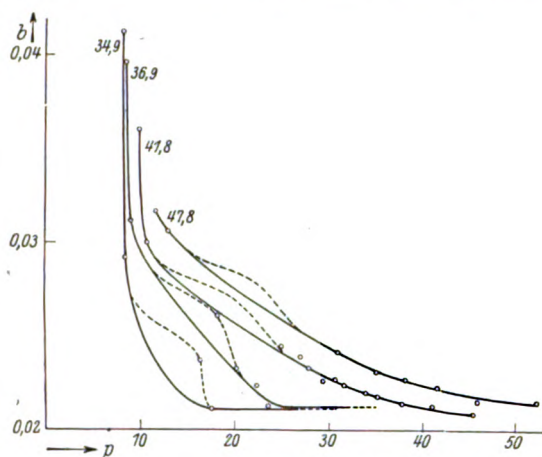


Fig. 3. H_2 , Druckabhängigkeit von b ,
 $T = 34,9-47,8$.

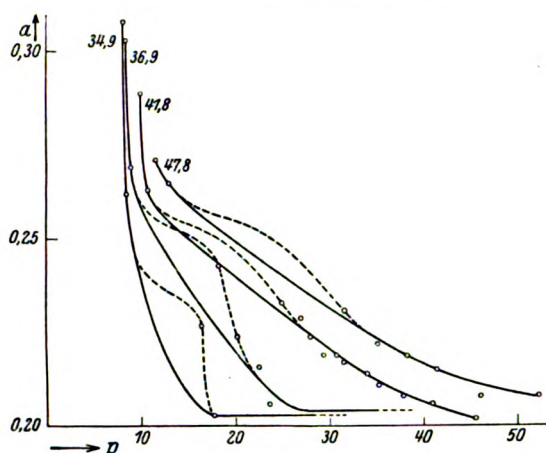


Fig. 4. H_2 , Druckabhängigkeit von a ,
 $T = 34,9-47,8$.

Die gestrichelten Kurven geben die Beobachtungen besser wieder, sind aber sehr fraglich.

C) Die Temperaturen von 50—110° abs.

In diesem Temperaturgebiet berechnen sich aus den Messungen verschiedener Beobachter derartig hin- und hergehende Isothermen für a und b , daß man das meiste davon wohl ruhig auf Konto der Versuchsfehler setzen kann. Höchstens daß die Isothermen für $T = 65,30$ und $T = 90,20$ nach Holborn und Otto davon eine Ausnahme machen; denn diese Messungen sind ersichtlich am sorgfältigsten ausgeglichen und gleichmäßig über alle Drucke verteilt. Dafür stimmen die aus ihnen gezogenen Resultate gar nicht mit denen aus den Messungen anderer Forscher überein. Auffallend ist, daß gerade in dem hier zu besprechenden Temperaturintervall nach Eucken¹⁾ die molare spezifische Wärme des Wasserstoffs von 3 auf 5 Cal. steigt, ihr Rotationsanteil also merklich wird. Eine Entscheidung wird man eher erst dann treffen können, wenn festgestellt sein wird, ob hier eine Besonderheit des Wasserstoffs vorliegt oder ob bei anderen Gasen (besonders

bei den Edelgasen) etwas Ähnliches vorkommt. Beim Kohlendioxyd ist etwas derartiges nicht der Fall, doch reichen hier natürlich die Messungen nicht bis zu so tiefen Temperaturen.

D) Die Temperaturen von 110° bis 3000 abs., Drucke bis 110 Atm.

a und b sind für jede einzelne Temperatur so ziemlich konstant. Die Mittelwerte sind in der Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

T	b	a
123,20	0,0211	0,183
173,20	0,0198	0,153
223,20	0,0195	0,137
273,20	0,0183	0,098
293,20	0,0175	0,076

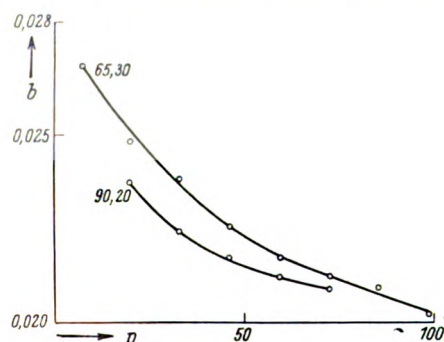


Fig. 5. H_2 , Druckabhängigkeit von b ,
 $T = 65,30, 90,20$.

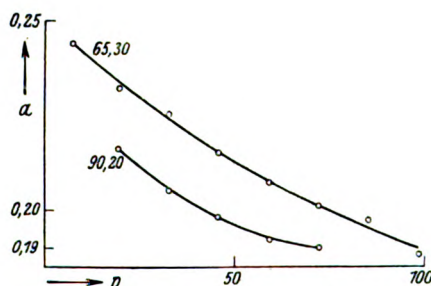
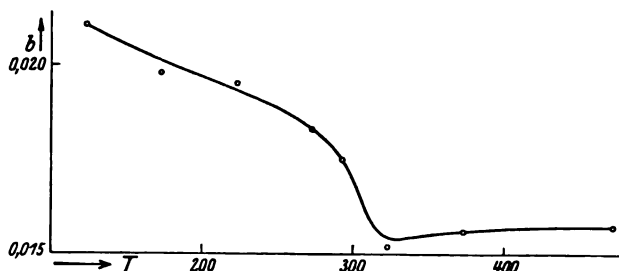
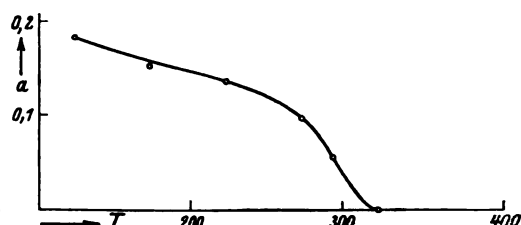


Fig. 6. H_2 , Druckabhängigkeit von a ,
 $T = 65,30, 90,20$.

1) Eucken, Sitzungsber. der Pr. Akad. Wiss., Berlin 1912, 141.

Fig. 7. H_2 , Temperaturabhängigkeit von b .Fig. 8. H_2 , Temperaturabhängigkeit von a .

Diese Zahlen sind in den Fig. 7 und 8 gegen die Temperaturen als Abszissen aufgetragen und sollen später im Zusammenhange mit den Resultaten bei höheren Temperaturen besprochen werden. Es sei aber nochmals bemerkt, daß man aus dem gesamten Beobachtungsmaterial nicht entscheiden kann, ob diese beiden Größen bei niederen Drucken gegen einen endlichen Grenzwert gehen oder gleich Null werden oder sich irgendwie anders verhalten.

E) Hohe Temperaturen, Drucke bis 100 Atmosphären.

Aus den Messungen von Holborn und Otto, die hier allein in Betracht kommen, ergeben sich, nach der bisherigen Methode der Rechnung, teilweise negative Werte für a . Da es wohl sehr fraglich ist, ob wirklich bei höheren Temperaturen aus der Kohäsion eine Abstoßung der Moleküle werden kann, wurde hier überall $a = 0$ gesetzt und es zeigte sich dann, daß die Werte für b , die man unter dieser Annahme errechnet, für jede Temperatur genau konstant bleiben. Man kann also das gesamte Beobachtungsmaterial vorzüglich darstellen durch die Annahme, $a = 0$ und mit folgenden Werten von b , welche immer das Mittel von 8 bis 9 einzelnen Zahlen sind:

Tabelle III.

T	b	a
323,20	0,01518	0
373,20	0,01561	0
473,20	0,01569	0

Es sei noch ausdrücklich hervorgehoben, daß für $T = 273,2$ oder $293,2$ für $a = 0$ b einen deutlichen Gang aufweisen würde, daß demnach für Zimmertemperatur und darunter die Kohäsionskräfte nicht mehr verschwinden können.

In den Fig. 7 und 8 sind b und a gegen die Temperatur aufgetragen. Man entnimmt aus ihnen das merkwürdige Resultat, daß 1. die Kohäsion mit steigender Temperatur abnimmt und bei ca. 100° C verschwindet. 2. Daß das Kovolumen mit steigender Temperatur immer

kleiner wird, um ebenfalls bei ca. 100° einen Grenzwert anzunehmen, der bei ungefähr 0,0156 liegt.

F) Hohe Drucke.

Bei der Durchrechnung der Messungen von Amagat ergeben sich bei höheren Drucken die Kohäsionsdrucke negativ¹⁾. Macht man, ebenso wie unter E), die Annahme $a = 0$, so differieren die Werte von b bei zwei aufeinander folgenden Drucken durchschnittlich um ca. $6-7 \cdot 10^{-5}$. Es kommt also darauf an, ob solche Abweichungen mit der Genauigkeit der Messungen verträglich sind. Nach der von Amagat angegebenen Zahl von Stellen kann man die Genauigkeit seiner Messungen auf ungefähr 1 Promille schätzen. In den meisten Fällen liegt die oben angegebene Differenz innerhalb der so abgeschätzten Versuchsfehler, nur von ganz hohen Drucken angefangen (von ca. 1500 Atm. an) müßte man den Beobachtungen eine geringere Genauigkeit geben, um mit der Annahme $a = 0$ im Einklang zu bleiben. Wenn man jedoch die Messungen von Bridgman bei den extrem hohen Drucken heranzieht, so sind diese mit den Messungen Amagats schlechthin unvereinbar, wenn man nicht $a = 0$ setzt. Aus Bridgmans Messungen ergibt sich nämlich auch durchwegs a negativ, aber weder der Verlauf von b noch der von a mit dem Druck schließt sich nur annähernd an Amagat an. Dagegen erreicht man einen klaglosen Übergang, wenn man allgemein $a = 0$ setzt in allen Fällen, wo sich sonst a negativ ergeben würde. Es sind dann die Originalzahlen Amagats schlimmsten Falls für unrichtig um ca. 3 Promille zu halten, was angesichts der experimentellen Schwierigkeiten von Messungen bei so hohen Drucken sicher nicht eine übertrieben strenge Beurteilung ist. Bei Bridgman werden

1) Das hat im gewissen Sinne schon Amagat selbst bemerkt. Er fand, daß die Größe $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$, die bei konstanten a und b gleich $\frac{a}{v^2}$ sein sollte, bei Wasserstoff auch negativ werden kann (C. r. 118. 326, 566, 1894).

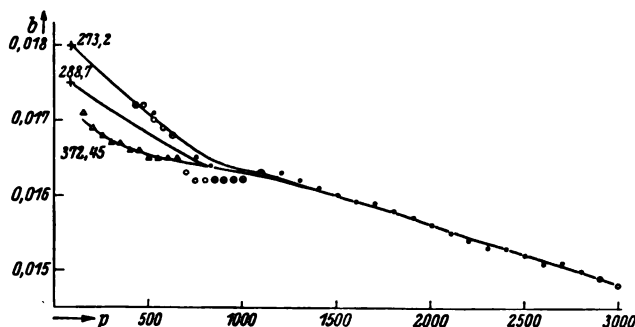


Fig. 9. H_A , Druckabhängigkeit von b .
 Δ = Amagat, 273,2°. $\circ$ = Amagat, 288,7°.
 Δ = Amagat, 372,45. + = Holborn-Otto.

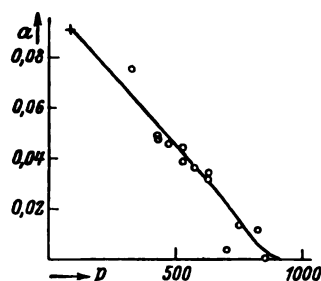


Fig. 10.
 H_A , Druckabhängigkeit von a .

die Versuchsfehler überhaupt nicht überschreiten¹⁾.

Fig. 9—11, in denen auch noch einzelne Werte

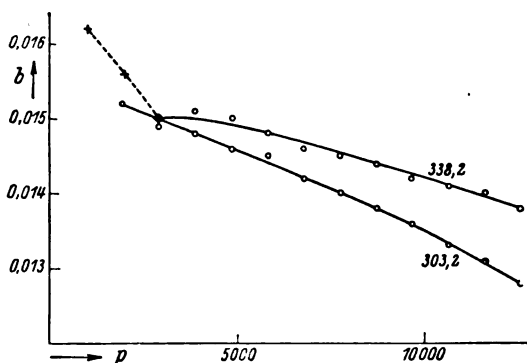


Fig. 11. H_A , Druckabhängigkeit von b .
 - - - - = Amagat. — = Bridgman.

nach Holborn-Otto zum Vergleich eingetragen sind.

Kohlendioxyd.

Die besten Werte für das Litergewicht bei 0° und 1 Atm. sind:

- 1,9769 (Rayleigh, 1898)²⁾,
- 1,9763 (Leduc, 1898)³⁾,
- 1,97683 (Guye und Pintza, 1908)⁴⁾,
- 1,97686 (Deshusses, 1922)⁵⁾.

Als Mittel dieser ausgezeichnet übereinstimmenden Zahlen wurde 1,9768 g/l zugrunde gelegt.

1) Es ist aber doch immer die Möglichkeit im Auge zu behalten, daß die Kohäsion trotzdem unter gewissen Umständen, nämlich bei hohem Drucke und hoher Temperatur negativ wird. Vielleicht ist die neuere Entwicklung der Quantenmechanik berufen, über Möglichkeit oder Unmöglichkeit eines solchen Verhaltens zu entscheiden. Man vgl. die Arbeiten von London und Heitler. Siehe „Die Naturwissenschaften“ 17, 519, 1929 (Planck-Doktorjubiläumshft).

2) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 62, 204, 1898.

3) Leduc, Ann. chim. phys. 15, 1, 1898.

4) Guye und Pintza, Mem. de Genève 35, 569, 1908.

5) Deshusses, Thèse Nr. 711, Genf 1922.

Daraus folgt das Molvolumen zu $44,00 : 1,9768$
 $= 22,258$ Liter/Mol.

Mit dieser Zahl sind alle Angaben über $p v$ zu multiplizieren.

An Volumsmessungen sind diejenigen von Amagat¹⁾ noch immer die ausführlichsten und besten. Sie gestatten, alle Fragen über a und b zu beantworten und sind gerade um den kritischen Punkt herum so dicht, daß sich auch Dampfdruckberechnungen und eine Berechnung der kritischen Daten durchführen läßt.

A) Niedere Drucke (bis 110 Atm.).

Der starke Abfall der a - und b -Werte bei den niedrigen Temperaturen beim Steigen des Drucks ist sicher reell. Denn wie weiter unten gezeigt werden soll, lassen sich die Dampfdrucke und die kritischen Daten auf dieser Basis richtig berechnen.

Über die Zustandsgleichung bei ganz kleinen Drucken läßt sich auch hier nichts aussagen.

B) Hohe Drucke.

Für jede Temperatur sind a und b fast konstant, sie fallen nur wenig mit dem Druck. Auch die Werte für verschiedene Temperaturen sind nicht viel voneinander verschieden, ausgenommen sind nur die höheren Temperaturen, wo anfangs ein stärkerer Abfall stattfindet. Da sich keine Besonderheiten zeigen, wurde von einer bildlichen Darstellung Abstand genommen.

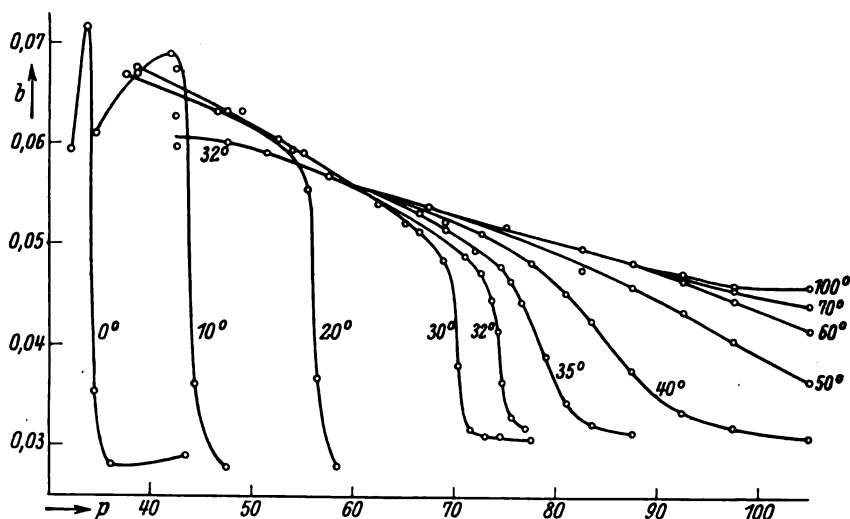
C) Dampfdrucke.

Die Thermodynamik liefert bekanntlich nach Maxwell²⁾ die Beziehung

$$p_s(v_3 - v_1) = \int_{v_1}^{v_3} p dv,$$

1) Amagat, Ann. chim. phys. (5) 19, 435, 1880; (5) 22, 353, 1880; (6) 29, 68, 1893.

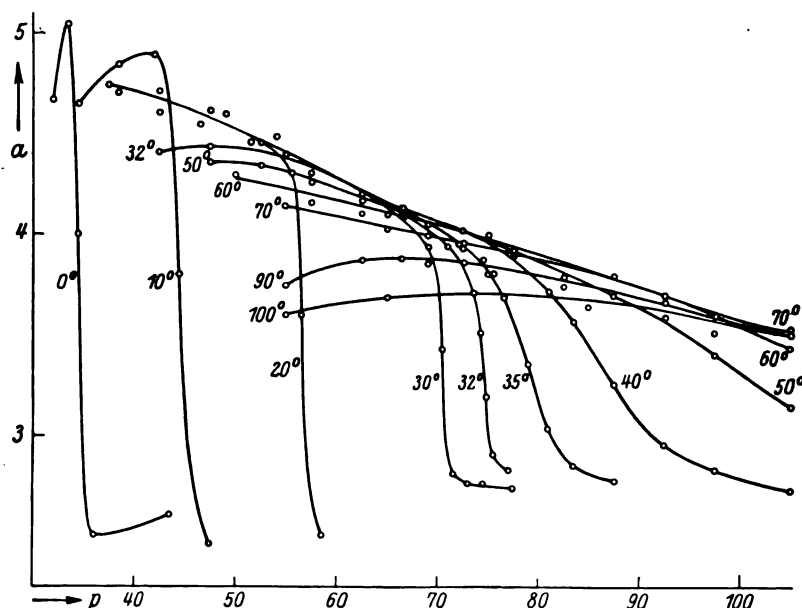
2) Maxwell, Nature 11, 357, 1875.

Fig. 12. CO_2 , Druckabhängigkeit von b . Temperaturen in $^\circ\text{C}$.

wo p , der Dampfdruck, v_1 und v_3 die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf sind. v_1 und v_3 ist die erste und dritte Wurzel der Gleichung dritten Grades für v , die man erhält, wenn man in der Zustandsgleichung für p p_s einsetzt. Über die Berechnung der Dampfdrucke aus der van der Waalsschen Gleichung ist schon sehr viel gearbeitet worden¹⁾, ohne daß man jedoch zu einem befriedigenden Ergebnis gekommen wäre. Das ist auch nicht verwunderlich, denn gerade beim Siededruck ändern sich a und b bei einer bestimmten Temperatur besonders stark (man vgl. die Abschn. A bei H_2 und CO_2). Wenn

man also mit Werten von a und b rechnen will, die bei anderen Temperaturen und Drucken die Volumsbeobachtungen richtig wiedergeben, wird man falsche Dampfdrucke finden und umgekehrt. Bei Berücksichtigung der Abhängigkeit dieser Größen von Temperatur und Druck gelingt es jedoch, auch hier zu richtigen Resultaten zu kommen.

Die Integration auf der rechten Seite der Maxwell'schen Gleichung läßt sich ohne weiteres ausführen, wenn man berücksichtigt, daß bei einer bestimmten Temperatur und bei dem ganz bestimmten Druck p_s , ja auch a und b kon-

Fig. 13. CO_2 , Druckabhängigkeit von a . Temperaturen in $^\circ\text{C}$.

1) Man vgl. z. B. das bekannte Buch von Kuenen, Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten. S. 275 ff.

stant sein müssen. Man findet:

$$p_s(v_3 - v_1) = RT \ln \frac{v_3 - b}{v_1 - b} + \frac{a}{v_3} - \frac{a}{v_1},$$

oder mit anderen Worten, die Größe:

$$\Delta = p(v_3 - v_1) + a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_3}\right) - RT \ln \frac{v_3 - b}{v_1 - b}$$

muß für $p = p_s$ verschwinden.

Die praktische Rechnung gestaltet sich dann so, daß man für zwei Drucke p , von denen der eine vermutlich unterhalb, der andere oberhalb des Dampfdruckes liegt, durch graphische Interpolation zunächst die Größen a und b bestimmt, dann aus der Zustandsgleichung die Volumina v_1 und v_3 und endlich Δ berechnet. Sind die Drucke richtig gewählt, so werden die beiden so gerechneten Größen Δ verschiedenes Vorzeichen haben, und liegen die Drucke nur genügend nahe nebeneinander, so kann man den Dampfdruck p_s mit ziemlicher Sicherheit interpolieren.

Zuvor muß aber noch ein Bedenken zerstreut werden. Die Fig. 12 und 13 sehen so aus, als ob a und b für Flüssigkeit und Dampf je verschiedene Werte hätten, oder anders ausgedrückt, als ob die Kontinuität von flüssigem und gasförmigem Zustand, so wie sie sich van der Waals vorstellte, gar nicht vorhanden wäre. Die Flüssigkeit und der Dampf hätten dann bei jeder Temperatur, jedes für sich, eine eigene Isotherme. Dann läßt sich aber die Maxwellsche Gleichung mit einer geringen Abänderung immer noch zur Berechnung des Dampfdruckes verwenden: Man sucht den Schnittpunkt der beiden Isothermen und berechnet rechter Hand das Integral von v_1 bis zu diesem Schnittpunkt und von dort bis v_3 , was auch gleich $p_s(v_3 - v_1)$ sein muß. Die Berechnung wurde für die Temperatur $t = 0^\circ$ durchgeführt und ergab folgendes:

Zunächst sieht man schon aus den Messungen von Amagat, daß p_s zwischen 34 und 35 Atm. liegen muß; denn für $p = 34$ ist $v(v_3) = 0,4576$, für $p = 35$ ist $v(v_1) = 0,0477$. Die Extrapolation, um a und b für 34 und 35 Atm. zu finden, ist für die Flüssigkeit ziemlich sicher, sie liefert:

$$b_{fl} = 0,0280, \quad a_{fl} = 2,51,$$

sowohl für $p = 34$ als auch für $p = 35$.

Für das Gas kann man entweder erstens gefühlsmäßig graphisch extrapolieren und findet dann ungefähr:

$$\text{für } p = 34: b_g = 0,0750, \quad a_g = 5,10$$

$$\text{für } p = 35: b_g = 0,0818, \quad a_g = 5,20.$$

Oder zweitens man extrapoliert aus den beiden letzten Werten von a und b (für $p = 32$ und $p = 33,5$) geradlinig und findet:

$$\text{für } p = 34: b_g = 0,0754, \quad a_g = 5,16$$

$$\text{für } p = 35: b_g = 0,0834, \quad a_g = 5,40.$$

Dann folgt weiter:

Annahme 1.

$p = 34$:

Schnittpunkt der beiden Isothermen:

$$v = 0,150, \quad p = 72,2; \quad v_1 = 0,0478, \quad v_3 = 0,4626$$

$$\Delta = -4,72.$$

$p = 35$:

Schnittpunkt der beiden Isothermen:

$$v = 0,1754, \quad p = 70,5; \quad v_1 = 0,0477, \quad v_3 = 0,4540$$

$$\Delta = -5,35.$$

Annahme 2.

$p = 34$:

Schnittpunkt der beiden Isothermen:

$$v = 0,1489, \quad p = 72,2; \quad v_1 = 0,0478, \quad v_3 = 0,4578$$

$$\Delta = -4,56.$$

$p = 35$:

Schnittpunkt der beiden Isothermen:

$$v = 0,1713, \quad p = 70,9; \quad v_1 = 0,0477, \quad v_3 = 0,4395$$

$$\Delta = -4,93.$$

Δ ist demnach immer negativ, p_s könnte gar nicht zwischen 34 und 35 Atm. liegen. Und viel anderes kann man a und b wohl nicht extrapolieren.

Man kommt also zu dem Schluß: Die Kontinuität von flüssigem und gasförmigem Zustand im Sinne von van der Waals ist wohl vorhanden, doch ändern sich Kovolumen und Kohäsion gerade in der Nähe des Siededruckes sehr stark, und zwar fallen beide Größen mit zunehmendem Druck.

Die Dampfdruckberechnungen wurden auf Grund dieser Erkenntnis in der zuerst angegebenen Weise durchgeführt.

1. $t = 0^\circ$.

$$\underline{p = 34.} \quad \text{Aus } b = 0,0460 \text{ (interp.) und } v_3 = 0,4576 \text{ berechnet man } a = 4,28, \quad v_1 = 0,0725$$

$$\Delta = -1,33.$$

$$\underline{p = 35.} \quad \text{Aus } b = 0,0308 \text{ (interp.) und } v_1 = 0,0477 \text{ folgt } a = 2,94, \quad v_3 = 0,5192$$

$$\Delta = +2,98.$$

$p_s = 34,3$.

2. $t = 10^\circ$.

$$\underline{p = 44.} \quad b = 0,0450 \text{ (interpol.)}, \quad v_3 = 0,3303;$$

$$a = 4,07, \quad v_1 = 0,0716$$

$$\Delta = -0,75.$$

$$\underline{p = 45.} \quad b = 0,0324 \text{ (interpol.)}, \quad v_1 = 0,0519;$$

$$a = 3,09, \quad v_3 = 0,3861$$

$$\Delta = +0,82$$

$p_s = 44,5$.

3. $t = 20^{\circ}$.

Für $p = 56,5$ findet man $b = 0,0367$, $a = 3,61$ und berechnet daraus $v_1 = 0,0579$, $v_3 = 0,2229$

$$\Delta = -3,24.$$

$p = 57$. $b = 0,0323$ (interpol.), $v_1 = 0,0578$;

$$a = 2,96, v_3 = 0,2997$$

$$\Delta = +1,41.$$

$$p_s = 56,85.$$

4. $t = 30^{\circ}$.

Da die 30° -Isotherme in der Nähe des Siededruckes schon fast horizontal verläuft, muß man die Drucke, für die man Δ berechnen will, sehr eng beieinander wählen. Nach einigem Probieren wurde gefunden:

$p = 70,7$. $b = 0,0356$ (interpol.), $a = 3,25$ (interpol.), daraus $v_1 = 0,0664$, $v_3 = 0,1941$

$$\Delta = -0,49.$$

$p = 71$. $b = 0,0332$ (interpol.), $v_1 = 0,0721$;

$$a = 2,96, v_3 = 0,2271$$

$$\Delta = +0,98.$$

$$p_s = 70,8.$$

Tabelle IV.

t	p_s ber.	p_s beob.	Beobachter
0°	34,3	34,25	Villard ¹⁾
		34,3	Kuenen u. Robson ²⁾ , Amagat ³⁾
		34,55	Zeleny und Smith ⁴⁾
10°	44,5	—	—
20°	56,85	56,3	Villard ¹⁾ , Amagat ³⁾
		56,8	Jenkin und Pye ⁵⁾
30°	70,8	70,7	Amagat ³⁾

Tab. IV gibt eine Übersicht über die berechneten und beobachteten Dampfdrucke. Die Übereinstimmung muß als sehr gut bezeichnet werden. Man wird einwenden, daß durch diese ganze umständliche Rechnung nicht viel gewonnen ist, da ja die Dampfdrucke nach den Volummessungen von Amagat ohnehin schon auf 1 Atm. genau bekannt sind. Das bedeutet aber im Prinzip nur eine Abkürzung der Rechnung, man weiß von vornherein schon angenähert,

1) Villard, Ann. chim. phys. (7) **10**, 387, 1897; Villard und Jarry, C. r. **120**, 1413, 1895.

2) Kuenen und Robson, Phil. Mag. (6) **3**, 149, 1902.

3) Amagat, Journ. phys. (3) **1**, 297, 1892; C. r. **114**, 1097, 1892.

4) Zeleny und Smith, Physik. Zeitschr. **7**, 667, 716, 1906.

5) Jenkin und Pye, Phil. Trans. (A) **213**, 67, 1913.

wo die Größe Δ durch Null gehen wird. Das Wesentliche ist ja eben, daß Δ gerade beim Siededruck sein Vorzeichen wechselt. Wären die Volummessungen weniger dicht, so könnte man a und b nicht mehr so sicher oder überhaupt nicht mehr vernünftig interpolieren, man vergleiche die Verhältnisse beim Wasserstoff, und dann ist jeder Versuch einer Dampfdruckberechnung illusorisch.

D) Kritische Daten.

Beim kritischen Punkt sollen $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$ werden. Es wäre nicht richtig, wollte man statt der Differentialquotienten Differenzenquotienten setzen, denn dadurch wird gerade die Singularität der kritischen Isotherme nicht wiedergegeben. Man muß vielmehr mit folgenden umständlichen Formeln rechnen:

$$\begin{aligned}\frac{\partial p}{\partial v} &= -\frac{RT}{(v-b)^2}(1-b') + \frac{2a}{v^3} - \frac{a'}{v^2}, \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} &= \frac{2RT}{(v-b)^3}(1-b')^2 + \frac{RT}{(v-b)^2}b'' \\ &\quad - \frac{6a}{v^4} + \frac{4a'}{v^3} - \frac{a''}{v^2}.\end{aligned}$$

a' , b' , a'' und b'' bedeuten partielle Differentialquotienten nach dem Volumen bei konstanter Temperatur.

Es wurden zunächst die Größen a und b zwischen 72 und 74 Atm. für $t = 30^{\circ}$ und $t = 32^{\circ}$ durch graphische Interpolation bestimmt, wobei immer Rücksicht darauf genommen wurde, daß auch für die Volumina mögliche Werte herauskommen müssen. Durch eine weitere reichlich unsichere graphische Interpolation zwischen den Isothermen für 30° und 32° wurden dieselben Größen auch für die Zwischentemperatur $t = 31^{\circ}$ gefunden. Die zugrunde gelegten Werte sind:

Tabelle V.

p	$t = 30^{\circ}$		$t = 31^{\circ}$		$t = 32^{\circ}$	
	b	a	b	a	b	a
72	0,0312	2,80	0,0406	3,49	0,0480	3,01
72,5	311	2,79	382	3,35	473	3,87
73	310	2,78	365	3,23	462	3,81
73,5	310	2,78	352	3,13	446	3,72
74	310	2,78	340	3,04	426	3,61

Für die Größen a' , b' , a'' , b'' wurden in Ermangelung eines Besseren die Differenzenquotienten gesetzt. Es ergab sich dann für und $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T$ folgendes Wertesystem:

Tabelle VI.

$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$				$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T$			
p	$t=30^0$	$t=31^0$	$t=32^0$	p	$t=30^0$	$t=31^0$	$t=32^0$
72,5	-11,5	-1,7	-1,4	72,5	-18,8	+0,5	+1,3
73	-4,0	-1,6	-1,2	73	-170,6	+2,7	-1,6
73,5	-5,9	-1,7	-0,3	73,5	+260,4	-2,1	-0,7

Der Zeichenwechsel von $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T$ erfolgt bei allen Drucken zwischen 30 und 31°. Für diese Temperaturen ist zwar $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)$ immer negativ, ist aber für $p = 73$ dem absoluten Wert nach am kleinsten. Wenn eine lineare Interpolation der Temperatur erlaubt ist, findet man, natürlich angesichts der vielen Interpolationen und Annahmen nur sehr annähernd:

$t_k = 31,0^0$, $p_k = 73$ Atm. und daraus $v_k = 0,076$.

Diese Zahlen stimmen, soweit man es verlangen kann, mit den experimentell gefundenen Daten überein, das kritische Volumen wieder ziemlich schlecht:

Tabelle VII.

t_k	p_k	v_k	Beobachter
31,9	77	—	Dewar, 1884
—	—	0,0952	Cailletet u. Mathias, 1886
31,35	72,9	0,0948	Amagat, 1892
31,40	—	—	Chappuis, 1894
30,98	72,93	0,0986	Keesom, 1903
31,10	73,00	0,0975	Dorsman, 1908
31,0	72,85	—	Cardoso u. Bell, 1912 ¹⁾

Die Verhältnisse liegen verwickelt genug. Eines läßt sich jedoch, wie mir scheint, mit Sicherheit aus allen bisherigen Ausführungen entnehmen: Eine Zustandsgleichung im üblichen Sinne gibt es weder für Wasserstoff noch für Kohlendioxyd, wahrscheinlich überhaupt für gar kein Gas. Und es kann eine solche auch gar nicht in geschlossener Form existieren. Denn gewisse physikalische Vorkommnisse ändern die Zustandsgleichung ganz wesentlich ab. Es sei hier nicht nur die Kondensation genannt, die ja van der Waals durch seine Gleichung zu erfassen suchte. Auf die Frage, ob die Kontinuität

1) Literatur über die kritischen Daten des Kohlendioxyds: Dewar, Phil. Mag. (5) 18, 210, 1884; Cailletet und Mathias, C. r. 102, 1202, 1886; Amagat, C. r. 114, 1093, 1322, 1892; Chappuis, C. r. 118, 976, 1894; Keesom, Diss. Leiden 1904, Comm. Leiden 88, 1903; Dorsman, Diss. Amsterdam 1908; Cardoso und Bell, Journ. chim. phys. 10, 497, 1912.

von Flüssigkeit und Gas tatsächlich besteht, haben wir schon geantwortet: Ja und nein. Ja insofern, als wirklich Kovolumen und Kohäsion bei der Aggregatzustandsänderung stetig ineinander übergehen, nein insofern, als sich bei diesem Übergang die van der Waalsschen Koeffizienten doch sehr bedeutend ändern. Aber auch andere Umstände haben einen großen Einfluß. So hat sich (s. H_2 , Abschn. E)) ein Einfluß der Temperatur an und für sich herauschälen lassen, der beim Wasserstoff so und beim Kohlendioxyd wieder anders ist (CO_2 , Abschn. B)). Und endlich verwirrt beim Wasserstoff vielleicht auch das Auftreten des Rotationsanteils der spezifischen Wärme das Bild noch mehr.

Eine theoretische Klärung dieser verworrenen Verhältnisse ist nicht angestrebt worden, sondern nur, die notwendigen Vorarbeiten für eine solche zu liefern.

Zusammenfassung.

1. Die Koeffizienten, die in der van der Waalsschen Gleichung auftreten, werden als temperatur- und druckabhängig vorausgesetzt und aus zwei gemessenen Werten für die Volumina bei möglichst nahe beieinander liegenden Drucken und derselben Temperatur berechnet.
2. Aus dem Rechenverfahren ergibt sich als genauer Wert für die Gaskonstante $R = 0,082051$ 1 — Atm./Grad-Mol und für die absolute Temperatur des Eispunktes $T_0 = 273,20^0$.
3. Das gesamte experimentelle Material bei Wasserstoff und Kohlendioxyd wurde durchgerechnet und es wurden die Ergebnisse in Form von Diagrammen zusammengestellt.
4. Der regelmäßige Gang der Zahlen ist im Koexistenzgebiet Flüssigkeitsdampf gestört, ferner ist ein eigentümlicher Einfluß der Temperatur vorhanden, der bei hohen Drucken und hohen Temperaturen verschwindet. Eine Störung ist vielleicht auch im Temperaturgebiet zwischen 50 und 100° absolut beim Wasserstoff vorhanden.
5. Beim Wasserstoff lassen sich mit den gewonnenen Daten der kritische Druck und das kritische Volumen berechnen, wenn man die kritische Temperatur als bekannt voraussetzt.
6. Beim Kohlendioxyd sind Dampfdruckberechnungen von 0° bis 30°C und eine annähernde Berechnung der kritischen Daten möglich. Das Kovolumen und der Kohäsionsdruck von Flüssigkeit und Dampf gehen dabei stetig ineinander über und nehmen bei jeder Temperatur in der Nähe des Siededruckes ziemlich bedeutend ab.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

(Eingegangen 21. Juni 1930.)

Über die Lichtzerstreuung beim kritischen Punkt.

Von G. Placzek.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institute der Reichs-Universität Utrecht.)

Bekanntlich verlieren die gewöhnlichen Streuformeln in der Nähe des kritischen Punktes ihre Gültigkeit, da in diesem Gebiete die Forderung statistischer Unabhängigkeit der Volumelemente, die eine wesentliche Voraussetzung bei Ableitung dieser Formeln bildet, nicht mehr erfüllt ist. Dies ist zum erstenmal von Ornstein und Zernike¹⁾ erkannt und klar ausgesprochen worden. Wie diese Autoren gezeigt haben, läßt sich diese Voraussetzung vermeiden, wenn man eine Rechenmethode wählt, die die Korrelation der Schwankungen in expliziter Weise einzuführen gestattet. Es ergibt sich auf diesem Wege, daß bei Annäherung an den kritischen Punkt (Kp.) das Rayleighsche λ^{-4} -Gesetz ungültig wird und in ein λ^{-2} -Gesetz übergeht und außerdem die Winkelabhängigkeit der gestreuten Intensität sich ändert: an Stelle der symmetrischen Winkelabhängigkeit tritt Bevorzugung der Vorwärtstreuung (Mieeffekt). Beide Erscheinungen sind bei der Streuung an Teilchen von der Größenordnung der Wellenlänge wohl bekannt; da in der Nähe des Kp. die Dimensionen der Dichteschwankungen die gleiche Größenordnung erreichen, ist deren Auftreten in der kritischen Opaleszenz unmittelbar verständlich.

Vor kurzem hat nun Rocard²⁾ Überlegungen und Experimente mitgeteilt, aus denen er den Schluß zieht, daß die Ornstein-Zernikesche Theorie nicht auf die Wirklichkeit anwendbar ist. Seine an binären Gemischen angestellten Versuche ergeben keinen Miceffekt; hingegen zeigen sie, daß die Depolarisation des Streulichts am Kp. nicht gegen Null geht, wie nach der Theorie zu erwarten wäre, sondern einem endlichen Wert zustrebt. Aus einer kritischen Diskussion der vorhandenen Messungen schließt Rocard ferner, daß das λ^{-4} -Gesetz besser mit den Versuchen in Einklang steht als das λ^{-2} -Gesetz. Schließlich weist er darauf hin, daß die Ornstein-Zernikesche Formel den Schwierigkeiten der alten Theorie, die für die gestreute Intensität am Kp. einen unendlichen Wert liefert, nur scheinbar entgeht: die Extinktion, die man durch Integration der Formel über alle Winkel erhält, wird ebenfalls unendlich.

Diese Tatsache, vor deren Aufklärung eine

1) Proceedings Amsterdam 17, 793, 1914; 18, 1520, 1916; Physik. Zeitschr. 19, 134, 1918; 27, 761, 1926.

2) Cabannes-Rocard, La Diffusion moléculaire de la lumière, Kapitel 15; vgl. auch Y. Rocard, Ann. de physique 10, 168, 1928.

Diskussion der Experimente wohl kaum sinnvoll sein kann, ist indes bereits von Zernike¹⁾ bemerkt worden, der in der Folge eine direkte Berechnung der Extinktion auf dem Wege über die Strahlungsreibung versuchte und auch einen endlichen Wert hierfür erhielt. Diese Behandlungsweise gibt aber keinen Aufschluß darüber, wie die Streuformel selbst abzuändern ist; außerdem erscheint sie nicht befriedigend, weil ihr die Annahme zugrunde liegt, daß sich die Zustrahlungen der einzelnen Moleküle aufeinander mit Mediumgeschwindigkeit ausbreiten, während — wie die dynamische Interferenztheorie zeigt — in Wirklichkeit die Mediumgeschwindigkeit gerade durch die Superposition dieser (mit Vakuumgeschwindigkeit laufenden) Streuwellen erst entsteht. Das Problem bedarf daher einer neuerlichen Untersuchung, auf die nun eingegangen werden soll. Es wird sich hierbei zeigen, daß die Lösung die Grundlagen der Theorie vollkommen unangetastet läßt; vielmehr ergibt sie sich in einfacher Weise aus der Berücksichtigung des Umstandes, daß — auch bei beliebig großem Streuvolumen, — in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes die Reichweite der Korrelation der Schwankungen die Gefäßdimensionen erreicht und überschreitet.

Wir schließen uns im folgenden der letzten Arbeit von Ornstein und Zernike²⁾ an, in der eine sehr übersichtliche Ableitung ihrer Streuformel gegeben ist. Die Bezeichnungen sind, wo nicht besonders bemerkt, die gleichen wie in der genannten Arbeit.

Der Ansatz für das Feld eines Volumelements

$$b = \frac{\pi \Delta \varepsilon \Delta v}{D \lambda^2} \sin \varphi \quad (1)$$

(φ Winkel zwischen elektrischem Vektor des einfallenden Lichts und Beobachtungsrichtung) gibt für die gestreute Intensität den Ausdruck

$$I = \frac{\pi^2}{D^2 \lambda^4} \sin^2 \varphi \left\{ \sum \Delta \varepsilon^2 \Delta v^2 + \sum \sum \Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 \Delta v_1 \Delta v_2 \cos \left[\frac{4\pi}{\lambda} \left(\sin \frac{\vartheta}{2} \right) (d_1 - d_2) \right] \right\} \quad (2)$$

Hier bedeutet d den Abstand der Ebenen, die in den Aufpunkt Licht gleicher Phase senden, vom Koordinatenursprung, ϑ den Winkel zwischen Beobachtungsrichtung und Fortpflanzungsrichtung des einfallenden Lichts. Setzt man

$$\Delta \varepsilon = \frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\rho}} \Delta \rho^3,$$

$$\Delta \rho_1 \Delta \rho_2 = a g(r),$$

$$\Delta \rho^2 \Delta v = a$$

1) Proc. Amsterdam 18, 1520, 1916.

2) Physik. Zeitschr. 27, 761, 1926.

3) Vgl. diesbez. jedoch die Bemerkung am Ende der vorliegenden Arbeit.

und ersetzt man die Summen durch Integrale, so ergibt sich, wenn man zugleich zu natürlichem Licht übergeht,

$$I = \frac{\pi^2 \left(\frac{\hat{c} \varepsilon}{\hat{c} \rho} \right)^2}{D^2 \lambda^4} a V (1 + G_c) (1 + \cos^2 \vartheta) \quad (3)$$

$$G_c = \int_0^\infty g(r) \cos(c d) dv$$

$$c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

Diese Ableitung bedarf in einer Reihe von Punkten einer genaueren Diskussion. Zunächst ist zu beachten, daß wegen der Anwendung der Methode der fiktiven elektromotorischen Kraft, auf der der Ansatz (1) beruht, die Volumelemente so gewählt werden müssen, daß sie viele Moleküle enthalten²⁾; für die Größen jedoch, die die Schwankungen und deren Korrelation bestimmen (a , $ag(r)$), verwenden Ornstein und Zernike Ausdrücke, die für Volumelemente klein gegen Moleküldimensionen berechnet sind und nur für diese Gültigkeit besitzen, nämlich³⁾

$$a = \rho, \quad ag(r) = \frac{3a F e^{-kr}}{2\pi \varepsilon_0^2 r}, \quad k^2 = \frac{6(1-F)}{\varepsilon_0^2}. \quad (4)$$

Dies wird man konsequenterweise zu vermeiden suchen, was keine Schwierigkeit hat, da sich die Schwankungswerte für beliebig große Volumelemente leicht aus den obigen durch Integration finden lassen. Sei δ die Dichteschwankung in einem Volumelement vom Volumen τ , so findet man

$$\overline{\delta^2 \tau} = a(1 + G_\tau)$$

$$G_\tau = \int_0^\tau g(r) d\tau \quad (5)$$

$$\overline{\delta_1 \delta_2} = ag(r_{12})^4.$$

Werden diese Größen anstatt der für gegen Moleküldimensionen kleine Volumelemente in (2)

1) Wegen der oberen Grenze dieses Integrals vgl. später.

2) Vgl. z. B. H. A. Lorentz, Les theories statistiques en thermodynamique.

3) Die Kenntnis von a ist zur Bestimmung der allgemeinen Gestalt der Streuformel nicht erforderlich, wohl aber nötig, wenn man die in derselben auftretenden Größen mit beobachtbaren Größen (Kompressibilität) in Verbindung setzen will.

4) Diese Gleichung gilt streng nur für r_{12} , die groß gegen die Ausdehnung der Volumelemente sind; für kleinere r_{12} tritt außerdem noch eine Verzerrung der g -Funktion ein. Da es für die gewöhnliche Lichtzerstreuung im kritischen Gebiet aber gerade auf das Verhalten der g -Funktion in großen Abständen ankommt, kann dies für das Folgende außer Betracht bleiben.

eingesetzt, so ergibt sich an Stelle von (3):

$$I \text{ prop. } a V (1 + G_\tau + \int_\tau^\infty g(r) \cos(c d) d\tau)$$

$$= a V (1 + G_\tau + G_c - \int_0^\tau g(r) \cos(c d) d\tau).$$

Sind die Volumelemente klein gegen λ , so wird der Cosinus im letzten Integral gleich 1 und

$$\int_0^\tau g(r) \cos(c d) d\tau = \int_0^\tau g(r) d\tau = G_\tau,$$

so daß für I wieder der alte Wert resultiert. Obwohl also die Schwankungsgrößen mit den Dimensionen der Volumelemente stark veränderlich sind, ist es doch gerechtfertigt, zur Berechnung der Zerstreuung die Mittelwerte für beliebig kleine Volumelemente zugrunde zu legen. Der physikalische Grund hierfür ist darin zu erblicken, daß mit wachsender Größe der Volumelemente die Schwankung im Innern derselben zunimmt, hierfür aber die Korrelation in entsprechender Weise schwächer wird.

Einen weiteren Punkt bildet die Frage, bis zu welchem Grade die g -Funktion (4) imstande ist, die wirklichen Verhältnisse zu approximieren. Bei ihrer Ableitung aus der von Ornstein und Zernike gefundenen Integralgleichung werden verschiedene Vereinfachungen nötig¹⁾. Außerdem ist, worauf kürzlich Didlauckies²⁾ hingewiesen hat, die Integralgleichung selbst nur als Näherung für kleine Dichten zu betrachten. Beide Einflüsse bewirken, daß der Einfluß der endlichen Moleküldimensionen nur sehr unvollkommen erfaßt wird. Dies hat zur Folge, daß aus der g -Funktion (4) die von den letzteren erzeugte Periodizität, die gerade im kritischen Gebiet besonders ausgeprägt ist, vollkommen verschwunden ist. Nun ist zwar gerade diese Periodizität, worauf an anderer Stelle näher eingegangen werden soll, von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis des Aufbaus der Flüssigkeiten, ihr Einfluß auf die Zerstreuung langer Wellen im kritischen Gebiet ist indes nur ein indirekter (vgl. Anm. 4, S. 1053 1. Sp.), so daß der Gebrauch der sozusagen „verschmierten“ g -Funktion (4) gerade für das vorliegende Problem angemessen ist.

Des weiteren ist noch die Frage nach dem Wert der oberen Grenze des Integrals in (3) zu untersuchen. Da die g -Funktion endliche Reichweite hat (die durch $\frac{1}{k}$ gemessen wird) und für große r gegen Null geht, kann man im allgemeinen unbedenklich für die obere Grenze unendlich setzen. Am Kp. selbst ($k = 0$) wird je-

1) F. Zernike, l. c.

2) Ann. d. Phys. 5, 205, 1930.

doch die Reichweite der Korrelation unendlich; bei Annäherung an denselben muß man daher in ein Gebiet gelangen, wo sie von der Größenordnung der Gefäßdimensionen wird und über diese hinauswächst. In diesem Falle muß die obere Grenze endlich gelassen werden; tun wir dies und integrieren wir über eine Kugel vom Radius R , so ergibt sich durch Einsetzen aus (4):

$$G_c = \frac{3F}{\epsilon_0^2} \int_0^{R+1} \int_{-1}^1 r e^{-kr} \cos(c r \cos \vartheta') d \cos \vartheta' dr \quad (6)$$

$$= \frac{6F}{\epsilon_0^2 (k^2 + c^2)} \left\{ 1 - e^{-kR} \left(\frac{k \sin cR}{c} + \cos cR \right) \right\}.$$

Für $R = \infty$ wird dies

$$\frac{6F}{\epsilon_0^2 (k^2 + c^2)}; \quad (6a)$$

dies ist das von Ornstein und Zernike gefundene Resultat. Man sieht, daß dieser letztere Ausdruck und daher auch die gestreute Intensität am Kp. ($k=0$) für $\vartheta=0$ ($c=0$) unendlich wird. Dieses ist der Grund für das Unendlichwerden der Extinktion. Wie indes Betrachtung von (6) zeigt, ist dieser Schluß hier nicht gerechtfertigt, da es auf das Verhalten der Größen kR und cR ankommt. Für die Diskussion von (6) unterscheidet man zweckmäßig verschiedene Fälle nach dem Wert dieser beiden Größen. Hierbei sei durchwegs $R \gg \lambda$ vorausgesetzt.

1. $kR \gg 1$ (Reichweite der Korrelation klein gegen Gefäßdimensionen). Dieser Fall ist der allein experimentell realisierbare, wie man durch Abschätzung von k leicht erkennen kann. Hierzu ist k mit der Kompressibilität (bei Gemischen mit der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks) in Verbindung zu bringen. Beachtet man, daß ϵ_0 von der Ordnung der Moleküldimensionen ist, so gelangt man zu der Abschätzung $k \sim 10^{12} \Delta T$ (ΔT Entfernung vom Kp.). Um $k \sim 1$ cm zu machen, müßte man also bis auf 10^{-12} Grad an den Kp. herankommen.

Es geht hier (6) für alle c in (6a) über.

2. $kR \ll 1$; unmittelbare Nähe des Kp. Für nicht zu kleine Winkel ist $cR \gg 1$, hier ergibt sich wiederum die alte Formel (6a). Für $cR \ll 1$ jedoch wird

$$G_c = \frac{3FR^2}{\epsilon_0^2} \quad (6b)$$

unabhängig von der Entfernung vom Kp.

Tatsächlich bleibt also die Streuung auch für $k=0$, $c=0$ endlich; für alle experimentell realisierbaren Fälle jedoch behält die Ornstein-Zernikesche Formel Gültigkeit.

Wir schreiten nunmehr zur Berechnung der

Extinktion. Hierfür hat man den Ausdruck

$$h = \frac{\pi^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2}{D^2 \lambda^4} a V \left\{ \frac{16\pi}{3} + 2\pi \int_0^{2\pi} G_c (1 + \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta \right\} \quad (7)$$

zu bilden. Für $kR \gg 1$ berechnet sich das Integral zu

$$J = \frac{24F}{\epsilon_0^2 c_0^2} \left\{ -1 - 2u + (1 + 2u + 2u^2) \ln \left(1 + \frac{1}{u} \right) \right\}, \quad (8)$$

wobei $\frac{4\pi}{\lambda} = c_0$ und $\frac{k^2}{c_0^2} = u$ gesetzt sind. In diesem Ausdruck kommt R nicht mehr vor, so daß man die Resultate für beliebige Form des Streuvolumens gültig ansehen kann. Für $u > 1$ (Reichweite der Korrelation kleiner als Wellenlänge) geht (8) in

$$J = \frac{16F}{\epsilon_0^2 k^2} \left(1 - \frac{1}{2} u^{-1} + \frac{7}{20} u^{-2} - \frac{11}{40} u^{-3} + \dots \right)$$

über. Beschränkt man sich auf das konstante Glied, so wird die Extinktion

$$h = \frac{16\pi A}{3\lambda^4} \frac{1}{1-F} = \frac{16\pi A}{3\lambda^4} (1+G) \quad (7a)$$

$$A = \frac{\pi^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 a V}{D^2}$$

Dies ist die klassische Formel; $\frac{1}{1-F} = 1+G$ ist der Kompressibilität proportional.

Nimmt man noch das Glied mit u^{-1} hinzu, so wird

$$h = \frac{16\pi A}{3\lambda^4} \left\{ 1 + \frac{6F}{\epsilon_0^2 \left(k^2 + \frac{c_0^2}{2} \right)} \right\} \quad (7b)$$

$$= \frac{16\pi A}{3\lambda^4} \frac{1}{1-F + \frac{4\pi^2 \epsilon_0^2}{3\lambda^2}}$$

(7b) gibt die experimentellen Resultate von Zernike¹⁾ gut wieder. Dieser Forscher erhielt für $\frac{1}{h}$ als Funktion von ΔT eine Gerade, die die

Abszisse nicht im Kp. selbst, sondern bei einer etwas tieferen Temperatur schneidet. Da k^2 und $1-F$ proportional ΔT , so sieht man, daß aus (7b) das gleiche Ergebnis folgt. Übrigens

1) F. Zernike, L'opalescence critique, these Amsterdam 1915.

zeigt $\frac{1}{f}$, das wegen $G_c \gg 1$ auch als Maß für $\frac{1}{h}$ genommen werden kann, nicht nur für $\epsilon_0^2 \ll k^2$, sondern noch für Werte von $\frac{\epsilon_0^2}{k^2} \sim 1$ und mehr einen sehr annähernd geradlinigen Verlauf mit ΔT . Für $u \ll 1$ (Korrelationsreichweite groß gegen Wellenlänge) wird

$$h = \frac{3A}{\epsilon_0^2 \lambda^2} \left\{ 2 \ln \left(\frac{\epsilon_0}{k} \right) - 1 \right\} \\ = \frac{3A}{\epsilon_0^2 \lambda^2} \left\{ 2 \ln \left(\frac{2\pi \epsilon_0}{\lambda \sqrt{1-F}} \right) - 1 \right\}. \quad (7c)$$

Wegen des großen Wertes von $\frac{1}{k}$ ist der Logarithmus für Veränderungen von λ sehr unempfindlich, es gilt daher das λ^{-2} -Gesetz. Die $\frac{1}{h} - \Delta T$ -Kurve muß in diesem Gebiet eine starke Krümmung nach unten zeigen. Die Messungen von Zernike reichen nicht nahe genug an den Kp. heran, um in dieses Gebiet zu gelangen. Eine experimentelle Prüfung dieser Aussage liegt aber durchaus im Bereich der Möglichkeit.

Schließlich sei noch die Extinktion für den Kp. selbst angegeben; es wird hier

$$h = \frac{6A}{\epsilon_0^2 \lambda^2} \left(\gamma - \frac{1}{2} + \ln \epsilon_0 R \right) \quad (7d)$$

(γ Eulersche Konstante = 0,577).

Die Extinktion bleibt somit endlich für jedes endliche Volumen; es ist nützlich, zu bemerken, daß (7c) annähernd in (7d) übergeht, wenn man die Reichweite der Korrelation $\frac{1}{k}$ durch R ersetzt.

Nunmehr können wir uns den Experimenten von Rocard zuwenden. Formel (6a) fordert nach wie vor die Anwesenheit eines Mיעeffekts im kritischen Gebiet. Daß dieser von Rocard nicht gefunden worden ist, braucht aber nicht wunderzunehmen; bei normalen Gefäßdimensionen wird nämlich bei Annäherung an den Kp. schon im Gebiete der klassischen Streuung $\frac{1}{h} \sim R$.

es tritt daher bereits Mehrfachstreuung ein, bevor noch die Einzelstreuung asymmetrisch geworden ist. Umsomehr wird das der Fall sein, wenn man bei weiterem Sinken der Temperatur in das Gebiet gelangt, wo der Mיעeffekt zu erwarten ist. Dieser wird dann durch die starke Mehrfachstreuung vollkommen verwischt. Es wäre aber vielleicht möglich zu versuchen, diesen Umstand durch Wahl eines sehr kleinen Streuvolumens auszuschalten. Ähnlich liegen die Ver-

hältnisse bei der Frage der Wellenlängenabhängigkeit. Hier berücksichtigt Rocard, — wegen des Unendlichwerdens des von ihm benützten Ausdrucks für die Extinktion am Kp. — nur die Messungen, die nicht in Extinktion, sondern im direkten Streulicht ausgeführt wurden und denen er selbst keinen großen Wert zuschreibt. Hingegen wurden in Extinktion sorgfältige Messungen von Andant¹⁾ ausgeführt, die das durch (7c) geforderte λ^{-2} -Gesetz in vollkommener Weise bestätigen. Somit scheint der Schluß berechtigt, daß die Theorie der kritischen Opaleszenz sehr wohl auf die Wirklichkeit anwendbar ist und den gesamten Tatsachen dieses Erfahrungsgebietes in vollständiger Weise gerecht wird.

Es bleibt nunmehr noch übrig, den Zusammenhang zwischen den Schwankungen der Dichte und der Dielektrizitätskonstante (Dk.) etwas genauer zu betrachten. Mit Recht haben Rocard und Ramanathan²⁾ darauf hingewiesen, daß

es nicht gestattet ist, die Größe $\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}$ mit Hilfe einer makroskopischen Beziehung, wie z. B. der Lorentz-Lorenzschen, zu berechnen. Vielmehr ist zu beachten, daß das Moment eines Volumenelements durch das Produkt $A \mathfrak{E}'$ (A Polarisierbarkeit, $\mathfrak{E}'$ am Volumenelement angreifende Feldstärke), wobei A durch die Moleküle des VE. selbst, $\mathfrak{E}'$ hingegen durch die der anderen VE. bestimmt wird, worauf bei der Bildung des Differentialquotienten $\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}$ geachtet werden muß. Es

hat sich in den letzten Jahren eine lange Diskussion über die Frage entsponnen, ob $\mathfrak{E}'$ bei der Berechnung der Schwankungen der Dk. als Konstante angesehen werden könne oder dessen Schwankungen ebenfalls in Rechnung zu stellen sind. Die Frage kann indes sehr einfach behandelt werden. Man hat zu setzen:

$$\Delta \epsilon = \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \Delta \rho + \frac{\partial \epsilon}{\partial \beta} \Delta \beta$$

($\mathfrak{E}' = \beta \mathfrak{E}$, β im allgemeinen komplex).

Wird dies in (2) eingesetzt, so treten außer den alten noch die folgenden neuen Mittelwerte auf:

$$\overline{\Delta \beta^2}, \overline{\Delta \rho \Delta \beta}, \overline{\Delta \rho_i \Delta \beta_k}, \overline{\Delta \beta_i \Delta \beta_k}.$$

Da β und ρ in Verbindung stehen, sind diese Mittelwerte mit Hilfe von a und $ag(r)$ auswertbar. Wie man bereits ohne Rechnung erkennt, wird $\overline{\Delta \beta^2}$ von Null verschieden sein, die Schwankungen des angreifenden Feldes sind also apart

1) A. Andant, Journal de physique 5, 193, 1924.

2) Y. Rocard, C. R. 180 212, 1925; K. R. Ramanathan, Ind. Journ. of Phys. 1, 413, 1927. Weitere Literatur bei Cabannes l. c. und Didlauiques l. c.

zu berücksichtigen. Die Mittelwerte der Produkte werden im allgemeinen klein sein, im kritischen Gebiet könnten sie aber vielleicht von Wichtigkeit werden. Diese Frage bedarf noch einer näheren Untersuchung.

Ferner erkennt man, daß die Beziehung $\Delta\epsilon = \frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \Delta\rho$ zur Voraussetzung hat, daß die Dk. eines Volumelements nur von der Anzahl der darin befindlichen Moleküle, nicht aber von deren Verteilung abhängt. Will man auch die letztere berücksichtigen, so wird man auf die Probleme des molekularen Feldes geführt¹⁾. Wenn indes mehrfach versucht worden ist, die Streuformeln in Hinblick auf die Wirkung des molekularen Feldes zu modifizieren, so kann dem nicht beigestimmt werden. Wegen der sehr schnell wechselnden Natur des molekularen Feldes ist es nämlich nicht gestattet, dessen Änderungsgeschwindigkeit gegenüber der Frequenz des einfallenden Lichtes zu vernachlässigen. Dasselbe trägt daher nichts zur gewöhnlichen Lichtzerstreuung bei, für die die alten Formeln gültig bleiben; hingegen muß ein großer Teil des kontinuierlichen Ramanspektrums, das in einer Reihe von Flüssigkeiten beobachtet worden ist, mit ihm in Verbindung gesetzt werden. Wie durch in letzter Zeit angestellte Versuche, über die an anderer Stelle berichtet wird, gezeigt werden konnte, wächst in der Nähe des Kp. der kontinuierliche Ramaneffekt an; es konnte wahrschein-

¹⁾ Vgl. hierzu die Arbeiten von Gans, Rocard und Didlauiques.

lich gemacht werden, daß die von Rocard und Andant¹⁾ gefundene teilweise Depolarisation des (unzerlegten) Streulichts am Kp. auf Rechnung dessen zu setzen ist. Auf die große Bedeutung des kontinuierlichen Ramaneffekts für die Molekulartheorie der Flüssigkeiten und seine theoretische Behandlung, bei der die Periodizität der exakten g -Funktion eine entscheidende Rolle spielt, kann hier nicht mehr eingegangen werden.

Zusammenfassung.

Es wird darauf hingewiesen, daß für die Lichtzerstreuung in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes die Dimensionen des Streuvolumens von Wichtigkeit werden, und der Meinung Ausdruck gegeben, daß nach Berücksichtigung dieses Umstandes die von Rocard gegen die Gültigkeit der Ornstein-Zernikeschen Theorie erhobenen Bedenken nicht mehr zu Recht bestehen. Ausdrücke für seitliche Streuung und Extinktion werden angegeben und auf neue experimentelle Möglichkeiten zur Prüfung der Theorie wird hingewiesen.

Herrn Professor Ornstein möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank sagen.

¹⁾ Y. Rocard, l. c., vgl. auch A. Andant et Y. Rocard, Bull. Soc. Fr. de phys. 6 mars 1925.

Utrecht, physisch laboratorium, im August 1930.

(Eingegangen 5. September 1930.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VI. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN KÖNIGSBERG, PR., VOM 4.—7. SEPTEMBER 1930.

R. Seeliger (Greifswald), Das Eingreifen der Atomphysik in die technische Anwendung der Gasentladungen.

Unter den Gebieten, auf denen man versucht hat, atomphysikalische Überlegungen der Lösung technischer Aufgaben dienstbar zu machen, nimmt die Physik der Gasentladungen historisch und sachlich eine ausgezeichnete Stellung ein, wohl einfach deshalb, weil man es hier zu tun hat mit den Auswirkungen der einfachsten und am besten bekannten Elementarereignisse, nämlich der Zusammenstöße zwischen Ladungsträgern und isolierten Gasmolekülen. Das vorliegende Referat sollte eine zusammenfassende Übersicht geben, in welchem Umfang und in welchen Richtungen hier greifbare Erfolge bereits vorliegen

und wie sich weiterhin die Situation gestalten wird; die ausführliche Publikation ist in der Zeitschr. f. techn. Physik zu finden.

Nach einer orientierenden Übersicht über die wichtigsten Anwendungsgebiete der Gasentladungen in der Elektrotechnik (Gasentladungen als Schaltelemente, beleuchtungstechnische Anwendungen, chemische und thermische Wirkungen, Gasentladungen als unerwünschte und zu bekämpfende Begleiterscheinungen, sekundäre Effekte) und nach Ausführungen allgemeiner Art über die Verschiedenheiten der Problemstellungen in der reinen und in der angewandten Physik mit Erläuterungen durch einige typische Beispiele werden zuerst die elementaren für die Theorie der Gasentladungen in Betracht kom-

menden Vorgänge besprochen. Es sind dies die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gas-
teilchen unterhalb und oberhalb der Resonanz-
spannung einschließlich insbesondere auch der Aus-
beutefragen, die Wiedervereinigung zwischen Elek-
tronen und Ionen, die Zusammenstöße zwischen
Ionen und Gastteilchen, die Ereignisse bei Ionen-
und Elektronenstößen gegen feste materielle
Wände, die Stöße zweiter Art und die kumulativen
Effekte. An drei konkreten Beispielen (Diskussion
der für die Lichtausbeute naturgemäß sehr schäd-
lichen Wärmeerzeugung in Leuchtröhren, Theorie

der Rückzündungen in Hg-Gleichrichtern, Steuer-
barkeit von Gasentladungen) wird eingehender ge-
zeigt, wie man durch eine vernünftige theoretische
Betrachtungsweise zu praktischen Folgerungen
kommen kann. Die Besprechung dieser Beispiele
führt von selbst in stufenweiser Komplikation zu
allen den schwierigeren Problemen, bei denen
Raumladungen und integrale Effekte mehr und
mehr eine Rolle spielen und man bald an die
Grenzen geführt wird, wo vorerst nur intuitive
Verwertung von Erfahrungen und qualitative
Überlegungen wirklich weiterführen können.

**K. Krüger und H. Plendl (Berlin-Adlershof),
Untersuchungen über Schwunderscheinungen
bei kurzen Wellen. (Vorgetragen von
K. Krüger.)**

Im Kurzwellen - Großstationsverkehr wird
heute eine Fadingverminderung vielfach dadurch
erzielt, daß auf der Empfangsseite Kombina-
tionen von mehreren Antennen mit räumlichem
Abstand oder verschiedener Polarisation ver-
wendet werden. Die ausgleichende Wirkung
beim Empfang mit räumlich getrennten Systemen
kommt dadurch zustande, daß mehrere getrennte
Wegbündel zwischen Sender und Empfänger
benutzt werden, welche dem Schwund nicht
gleichzeitig unterliegen. In vielen Fällen, nament-
lich bei beweglichen Stationen, ist aber die Ver-

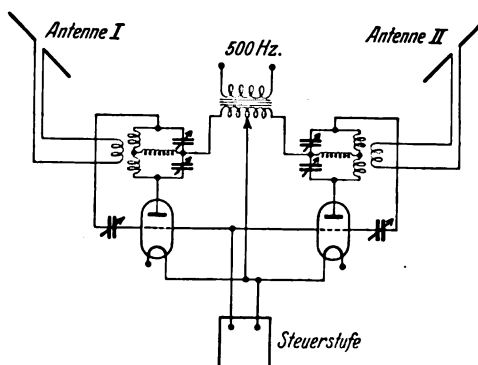


Fig. 1.

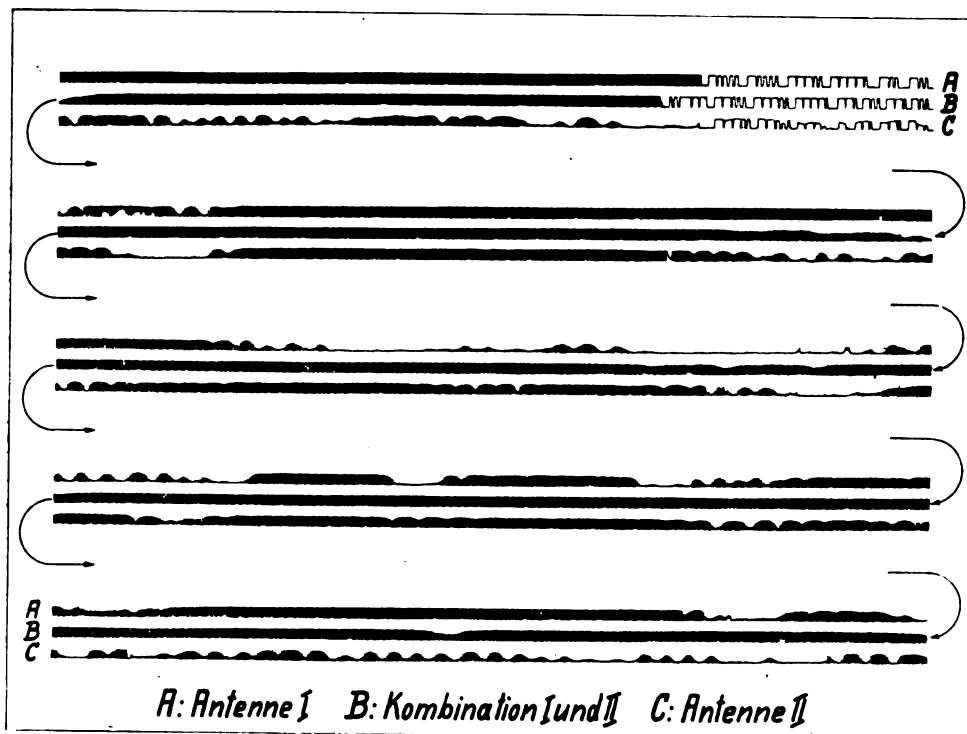


Fig. 2.

wendung mehrerer getrennter Empfangssysteme nicht durchführbar. Es wird nun hier über eine Methode berichtet, welche die Trennung der Wegbündel bereits am Sender vornimmt, so daß man auf der Empfangsseite mit einem einzigen System auskommt. Diese Methode beruht im wesentlichen darauf, daß nach Fig. 1 am Sender mit zwei verschieden orientierten Antennen gearbeitet wird, welche jedoch nicht gleichzeitig strahlen, sondern im Takt einer Modulationsfrequenz abwechselnd erregt werden. Als Antennen wurden bei den Versuchen hauptsächlich zwei zueinander senkrechte Horizontaldipole benutzt, von denen der eine in der Nord-Südrichtung, der andere in der Ost-Westrichtung lag. Die Empfangsbeobachtung erfolgte an mehreren Punkten im Süden des Senders, wobei die Schwunderscheinungen über längere Zeit mit einem Schnellschreiber (Rekorder) aufgezeichnet wurden. Der Vergleich mit dem normalen Sender fand in der Weise statt, daß bei konstanter Strahlleistung abwechselnd mit jeder der beiden Einzelantennen und mit deren Kombination gesendet wurde, in Folgen von etwa 5 Minuten. Fig. 2 zeigt solche Vergleichsstreifen, aufgenommen in 525 km Entfernung vom Sender bei einer Wellenlänge von etwa 50 m. Der obere und untere Streifen (*A* und *C*) entspricht dem normalen Sender mit nur einer Antenne, während der mittlere Streifen (*B*) von der Kombination beider Antennen herrührt. Es zeigt sich, daß die Kombination auch dann noch einen fast schwundfreien Empfang liefern kann, wenn die Feldstärke der Einzelantennen zeitweilig ziemlich starken Schwankungen unterliegt. Die Figur dient als Beispiel für eine sehr große Zahl derartiger Vergleichsstreifen.

R. Goldschmidt (Berlin), Ferromagnetische Materialien bei schwachen Wechselfeldern¹⁾. (Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Fernmeldekabelfabrik der AEG.)

Die experimentelle und theoretische Untersuchung ferromagnetischer Materialien hat sich vorzugsweise auf die Bestimmung der Verhältnisse bei starken magnetischen Feldern erstreckt, insbesondere also auf den Verlauf der Magnetisierungskurve und die Werte der Sättigungsinduktion, der Remanenz und der Koerzitivkraft. Demgegenüber ist das nicht minder physikalisch interessante und technisch in den letzten Jahrzehnten insbesondere für die Fernmeldetechnik bedeutsame Verhalten bei schwachen magnetischen Feldern, vor allem bei schwachen magnetischen Wechselfeldern, erheblich seltener untersucht worden.

1) Siehe auch Zeitschr. f. techn. Phys. H. 11, 1930.

Die grundlegende Arbeit auf diesem Gebiet stammt von Rayleigh²⁾. Rayleigh bestimmt die Form der Hystereseschleife bei kleinen Feldamplituden und findet, daß sich der Verlauf der *BH*-Kurve durch die Beziehung darstellen läßt:

$$\mathfrak{B} = \mu_0 \mathfrak{H} + 2 \nu \mathfrak{H}^2.$$

Dabei sind μ_0 und ν dem Material eigentümliche Konstanten (erste und zweite Rayleigh-Konstante). Daraus ergibt sich, daß die Amplitudenpermeabilität bei schwachen Feldern durch die Beziehung dargestellt werden kann:

$$\mu = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{H}} = \mu_0 + 2 \nu \mathfrak{H}.$$

Die Permeabilität steigt also proportional der Feldstärke an und strebt für die Feldstärke 0 einem Grenzwert, der Anfangspermeabilität μ_0 zu.

Aus den Beziehungen von Rayleigh leitete Jordan³⁾ Gesetzmäßigkeiten für das Verhalten ferromagnetischer Materialien bei schwachen Wechselfeldern ab. Er findet, daß die zweite Rayleigh-Konstante ein Maß für die bei schwachen Feldern auftretenden Hystereseverluste ist und als Hysteresekonstante zweckmäßig bezeichnet direkt die Größe des Hystereseverlustwinkels ergibt. Daraus folgt, daß zwischen dem Hystereseverlustwinkel und der relativen Permeabilitätsänderung bei schwachen Feldern in Abhängigkeit von der Feldstärke ein für alle Materialien konstantes Verhältnis k besteht, das den Wert besitzt:

$$k = \frac{3\pi}{4} = 2,36.$$

Die Konstanz dieses Verhältnisses ist experimentell für die verschiedenartigsten Materialien mit guter Annäherung bestätigt worden; Abweichungen lassen sich durch eine einfache Erweiterung des Rayleighschen Ansatzes erklären⁴⁾. — Darüber hinaus konnte Jordan zeigen, daß neben den durch Hysteresese bedingten Verlusten noch eine durch Nachwirkungserscheinungen bedingte Verlustkomponente auftritt, die auch bei verschwindend kleinen Feldamplituden erhalten bleibt (Nachwirkungsverlustkonstante⁵⁾).

Auf Grund seiner Theorie des Ferromagnetismus findet Gans eine Beziehung für die Abhängigkeit der Amplitudenpermeabilität bzw. Suszeptibilität bei verschwindend kleiner Feldamplitude (reversible Permeabilität) von der Magnetisierung des ferromagnetischen Materials mit starken Gleichfeldern⁶⁾. Diese Abhängigkeit,

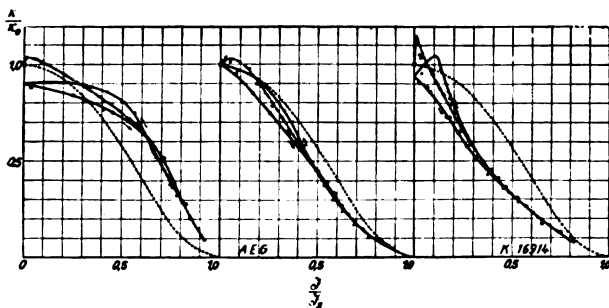
2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. S. 225, 1887.

3) H. Jordan, ENT I, H. 1, S. 7, 1924.

4) H. Jordan, Zeitschr. f. techn. Phys. H. 1, S. 2, 1930.

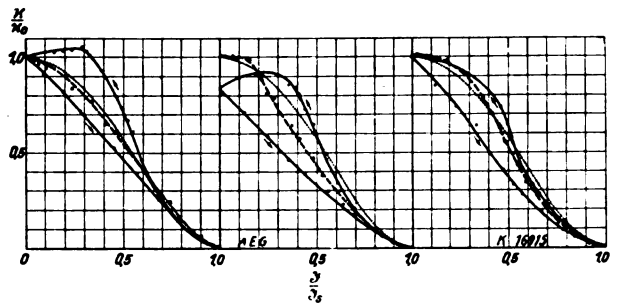
5) R. Gans, Göttinger Nachrichten S. 197, 1910; S. 118, 1911; Ann. d. Phys. 23, 399, 1907; 27, 1, 29, 301, 1909.

E 891 Stahldraht E 382 Weiches Eisen E 384 Transformatorenblech E 388 Nikalloy A E 386 Nikalloy B E 378 Mymetall



* ursprüngliche Kurve
 * Hystereseschleife von 0 bis 0

Fig. 1. Suszeptibilität (1. Rayleigh-Konstante) als Funktion der Magnetisierung.



* ursprüngliche Kurve
 * Hystereseschleife von 0 bis 0

Fig. 2. Suszeptibilität (1. Rayleigh-Konstante) als Funktion der Magnetisierung.

die sich formelmäßig unter Voraussetzung reversibler Verhältnisse darstellen läßt als:

$$\frac{\chi_r}{3\chi_0} = \frac{1}{x^2} - \frac{1}{\sin^2 x}$$

$$\frac{I}{I_\infty} = \cotg x - \frac{1}{x},$$

soll universell für alle ferromagnetischen Materialien Gültigkeit besitzen. Experimentelle Prüfungen dieser Beziehung, die von Gans selber⁶⁾ und auch von einer Reihe anderer Autoren⁷⁾ unter den verschiedensten Gesichtspunkten durchgeführt wurden, ergaben in erster Annäherung eine für ferromagnetische Verhältnisse ausgezeichnete Bestätigung der Theorie. Es zeigte sich jedoch, daß sich diesem zweifellos vorliegenden Grundgesetz noch Erscheinungen überlagern, die gewisse Abweichungen bedingen, welche zwar dem Absolutbetrag nach in den meisten Fällen nicht sehr erheblich sind, jedoch physikalisch im Sinne einer Theorie des Ferromagnetismus von Interesse und auch für die Fragen der Technik bei den mit „Stabilität ferromagnetischer Materialien“ bezeichneten Erscheinungen nicht ohne Bedeutung sind⁸⁾.

Zur weiteren Klärung dieser Verhältnisse sind nun an einer Reihe von Materialien, die sich besonders durch ihre Anfangspermeabilität unterscheiden, Untersuchungen ausgeführt worden⁹⁾. Es wurden Materialien mit Werten der Anfangspermeabilität von etwa 100, 200, 500, 900,

6) R. Gans, Physik. Zeitschr. 11, 988, 1910; 12, 1053, 1911.

7) W. Steinhaus und E. Gumlich, Verh. d. Phys. Ges. 17, S. 271, 369; Arch. f. El. Bd. IV, S. 89, 149, 1916; G. I. Sizoo, Ann. d. Phys., 5. Folge, Bd. 3, S. 270; A. Ebinger, Zeitschr. f. techn. Phys. Bd. 11, H. 6, S. 221, 1930; Radovanowic, Jour. d. Genève Bd. 32, S. 315, 1911; P. Weiß und R. Renger, A. f. El. Bd. II, S. 406, 1913.

8) R. Goldschmidt, VDE, Fachbericht-Sonderheft S. 108, 1929.

9) Die Messungen wurden von Herrn Ing. Läk-mäker ausgeführt.

1200 und 3200 gewählt, also ein Bereich von 5 Oktaven. Die Untersuchung an diesen Materialien erstreckte sich auf das Verhalten der Permeabilität und der Hysteresekonstante bei kleinen Feldamplituden in Abhängigkeit von der Magnetisierung. Die Messungen wurden mit Wechselstrom an Ringproben ausgeführt;

Chemische Analyse der untersuchten magnetischen Materialien.

Material:	Fe	Ni	Cu	Si	Mn	C	P	S
Stahldraht	98,5	—	—	0,74	0,46	0,77	0,014	0,015
Weiches Eisen	99,3	—	—	0,03	0,46	0,04	0,011	0,024
Transformatorenblech	96,3	—	—	3,5	0,11	—	0,010	—
Nikalloy (schwach gegl.)	49,71	49,29	—	0,79	0,74	—	0,011	—
Nikalloy (ausgegüht)	49,71	49,29	—	0,79	0,74	—	0,011	—
Mymetall AEG	19,06	75,01	4,89	0,18	0,75	0,06	0,012	0,016 K 16970

die hierbei benutzte Meßmethode wurde bereits an anderer Stelle beschrieben¹⁰⁾. Dabei wurde die Permeabilität aus der gemessenen Induktivität und der Hystereseverlustwinkel aus dem gemessenen Hystereseverlustwiderstand in bekannter Weise bestimmt¹¹⁾. Die Reduktion der Permeabilität auf die Feldamplitude Null geschah gemäß der im Anfang aufgeführten linearen Rayleighschen Beziehung. Der Wert der Hysteresekonstante wurde aus der ebenfalls linearen Abhängigkeit des Hystereseverlustwinkels von der Feldamplitude bestimmt.

Die Untersuchungen ergaben bei weichem Eisen, Stahl und Transformatorenblech verschiedenartige Abweichungen von der theoretischen Kurve (in den Fig. 1 u. 2 gestrichelt). Insbe-

10) R. Goldschmidt, Zeitschr. f. tech. Phys. Bd. 11, H. 1, S. 8, 1930.

11) Siehe Jordan I. c. 3.

E 890 Stahldraht E 382 Weiches Eisen E 384 Transformatorenblech

E 388 Nikalloy A

E 386 Nikalloy B

E 378 Mymetall

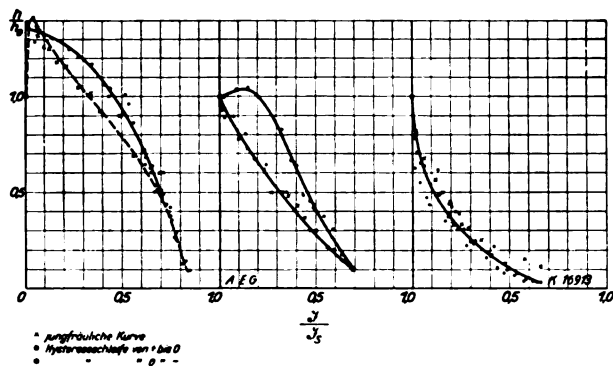


Fig. 3. Hysterese (2. Rayleigh-Konstante) als Funktion der Magnetisierung.

sondere ist auf das anfängliche Ansteigen der Permeabilität beim Beginn der jungfräulichen Kurve hinzuweisen. Ferner ist bemerkenswert, daß Stahldraht beim Durchlaufen der Hystereseschleife für die Magnetisierung Null den Anfangswert der Permeabilität nicht wieder erreicht. Bei den Eisen-Nickel-Legierungen ergibt sich eine für alle drei untersuchten Materialien gleichartige Abweichung von der theoretischen Kurve. Während die Werte der jungfräulichen Kurve recht gut mit der theoretischen Kurve übereinstimmen, erhält man beim Rücklauf auf der Hystereseschleife schon vor Erreichung der Remanenz eine starke Abweichung (Fig. 1 u. 2).

Bei der Bestimmung der Hysteresekonstante ist die Meßgenauigkeit naturgemäß geringer als bei der Ermittlung der Permeabilität, da sie ja aus den 1 bis 2proz. Änderungen der Permeabilität bzw. aus den dem Absolutbetrag nach entsprechenden Änderungen des Verlustwiderstandes bestimmt werden muß. Es läßt sich jedoch die Form der Abhängigkeit deutlich erkennen; auch hier scheinen sich einer allgemein gültigen Gesetzmäßigkeit durch sekundäre Ursache bedingte Abweichungen zu überlagern; insbesondere ergibt sich wiederum bei Stahldraht, aber auch bei Nikalloy B, ein gegenüber den anderen Materialien stark abweichendes Verhalten (Fig. 3 u. 4).

Diskussion.

Herr J. Pfaffenberger (Berlin-Mariendorf): Die Ganssche Beziehung der reversiblen Permeabilität ist gut erfüllt für Material in definiertem Zustand (z. B. ausgeglüht). Ist das Ferromagnetikum stark mechanisch beansprucht, so ergeben sich sowohl bei plastischer als auch elastischer Verspannung Abweichungen von der schematischen Kurve.

Herr Goldschmidt: Die von den Diskussionsrednern als Ursache der Abweichungen

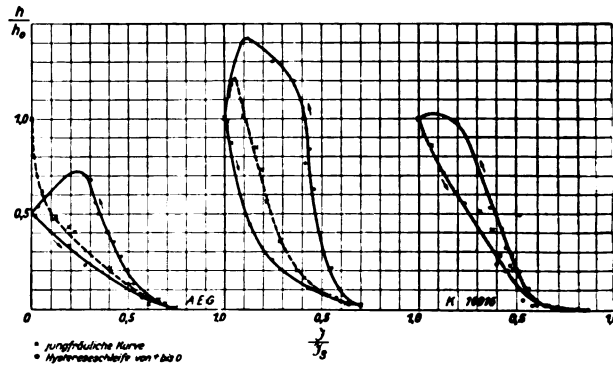


Fig. 4. Hysterese (2. Rayleigh-Konstante) als Funktion der Magnetisierung.

angenommenen mechanischen Verspannungen werden zum Teil auch durch die gezeigten Kurven nahegelegt.

K. Herrmann (Berlin-Charlottenburg), Zur röntgenographischen Strukturerforschung des Gelatinemicells.

Das Röntgenbild der Gelatine ist von Katz und Gerngroß eingehend untersucht worden. Es läßt auf das Vorhandensein amorpher und kristalliner Bestandteile schließen. Bei Dehnung der Gelatine wird ihr Diagramm identisch mit dem Röntgenbilde des Kollagens (der Sehne).

Die Fortsetzung dieser Untersuchungen führte zunächst bei ungedehnten, luftgetrockneten Präparaten zur Auffindung eines weiteren, bisher unbekannten „kristallinen“ Ringes, der sich bei der Dehnung in die bekannten vier Schichtlinienpunkte des Dehnungsdiagramms aufspaltet und somit die bislang noch unklare Herkunft dieser Schichtlinienpunkte erklärt.

Die röntgenographische Analyse der Quellung und Dehnung gliedert das Gelatinemicell in den Aufbau anderer hochmolekularer Naturstoffe, wie Zellulose und Kautschuk, ein, bei denen K. H. Meyer und H. Mark eine Micellarstruktur aufzeigten in der Art, daß die Micelle durch eine im wesentlichen nebenvalenzmäßige Aneinanderlagerung von Hauptvalenzketten zustande kommt.

Es wird die Erkenntnis gewonnen, daß das Dehnungsdiagramm eine gleichzeitige Ausrichtung des „kristallinen“ wie des „amorphen“ „Bestandteils“ aufweist, daß also beide Ausrichtungen offenbar kohärente Vorgänge sind. Der aufgespaltene amorphe Ring („Halo“) ist sehr ähnlich den von Glammann, Herrmann und Krummacher (Zeitschr. f. Kristallogr. 74, 73, 1930) erhaltenen Röntgenaufnahmen kristallin-

flüssiger Substanzen im Magnetfelde, die als von parallelorientierten, langgestreckten Molekülen herrührend gedeutet werden. Unter Berücksichtigung der rein chemischen Erfahrung über den Bau der Eiweißstoffe ergibt sich folgendes Bild:

Die Polypeptidketten als Bauelemente sind nur in ihrem mittleren Teile durch nebenvalenzmäßige Bindungen zu einem Micellarkristallit vereinigt. An den Enden des Micells indes fehlen diese Querverbindungen, so daß das Micell „ausgefranst“ erscheint. Die Fransen, also die freibeweglichen Enden des Micells, vermitteln durch Betätigung der Nebenvalenzen den intermicellaren Zusammenhalt des Gels.

Es zeigt sich nicht allein eine befriedigende Erklärung des röntgenographischen Befundes, indem so das Drehmoment entsteht, welches zur gemeinsamen Ausrichtung der Micelle bei der Dehnung nötig ist. Auch eine Anzahl wichtiger Eigenschaften der Gelatine findet eine zwanglose Erklärung, von denen nur die Quellbarkeit und die auffälligen Elastizitätseigenschaften erwähnt seien.

Das so gezeichnete Bild der Gelatine läßt sich mit seinem mechanischen Analogon, dem räumlichen Fachwerk, vergleichen, indem die kristallinen Kerne des Micells den „festen Punkten“ des Fachwerks entsprechen, die Fransen den „Bändern und Streben“. Während aber Kern und Fransen in der Gelatine einer statistischen Unordnung gehorchen, ist bei dem Faserkollagen, der Ursprungssubstanz der Gelatine, eine Ausrichtung der Micelle in die Hauptvalenz-(Faser)achse erfolgt. Hierdurch wird dem statischen Zweck der Sehne genügt: große Festigkeit und mäßige Dehnbarkeit in der Faserrichtung, freie Biegsamkeit in den dazu senkrechten Richtungen. Bei der Gewinnung der Gelatine aus Kollagen durch „Verkochen“ werden die intermicellar wirksamen Nebenvalenzkräfte gelöst, so daß dann in der Gelatine die Bauelemente ungeordnet sind.

Diskussion.

Herr R. Swinne ((Berlin-Siemensstadt): Die Ausführungen des Herrn Vortragenden scheinen sich mit der Micellarvorstellung von K. H. Meyer und Marx nahe zu berühren. Worin liegt der Unterschied begründet?

Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg, Institut für physikalische Chemie, August 1930.

Heinrich Herrmann (Elektrizitäts-Gesellschaft „Sanitas“, Berlin) und **Robert Jaeger** (Physik.-Techn. Reichsanstalt, Berlin), **Messungen an extrem harten Röntgenstrahlen.** (Vorgetr. von R. Jaeger.)

Für viele Fragen der Physik und Technik (z. B. Elektromedizin, Materialuntersuchung) ist eine Steigerung der Härte der Röntgenstrahlen erwünscht. So haben die zweifellos besseren Erfolge, die man in vielen Fällen mit den Gammastrahlen des Radiums erzielt hat, zu der Anregung geführt, die Härte der bis jetzt therapeutisch verwendeten Röntgenstrahlen wesentlich zu erhöhen. Diese Angleichung der Röntgenstrahlung an die Radiumstrahlung kann durch Erhöhung der an der Röhre liegenden Spannung erzielt werden. Es gelang in dem Laboratorium der Elektrizitätsgesellschaft „Sanitas“, Berlin, eine Apparatur zu entwickeln, die es gestattet, handelsübliche Therapieröhren der AEG statt wie bisher mit 200kV dauernd mit max. 400kV zu betreiben.

Von Wichtigkeit war es nun vor allem, die entstehenden Strahlen auf ihre Durchdringungsfähigkeit zu untersuchen. Als Maß wird der sogenannte Schwächungskoeffizient μ benutzt. Dieser wird dadurch ermittelt, daß man die Filterdicke sprunghaft erhöht und jeweils die Intensität hinter dem Filter mißt. Dabei ergibt sich je nach der Härte der Strahlung eine mehr oder weniger steil abfallende Kurve, die die Abhängigkeit der Strahlendosis hinter dem Filter

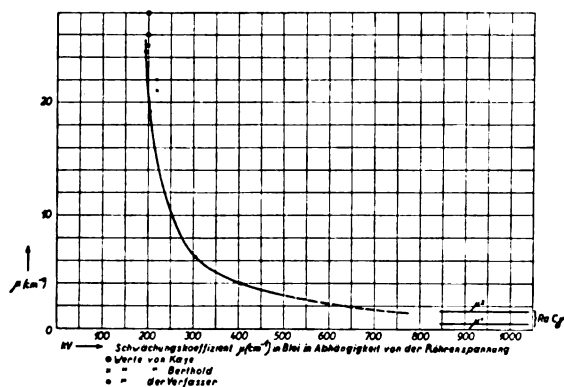


Fig. 1.

in Abhängigkeit von der Filterdicke versinnbildlicht. Als Filtermaterial nimmt man bei der Gammastrahlung Blei. Um einen Vergleich mit der Härte dieser Strahlung zu bekommen, wurden deshalb auch die Absorptionsmessungen an den harten Röntgenstrahlungen mit Blei ausgeführt. Als Meßinstrument diente ein besonders empfindlicher Dosismesser der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Dabei ergaben sich folgende Zahlenwerte.

Während bei der bisher üblichen höchsten Therapiespannung von 200 kV μ (für 1 cm Blei) zu etwa 22 gemessen wurde, ein Wert, der sich den Ergebnissen von Kaye und Berthold befriedigend anschließt, fiel der Schwächungskoeffizient bei 300 kV auf rund 6, und betrug bei 400 kV nur noch ca. 4. Diese Zahlen sind in der Fig. 1 eingetragen. Auf dieser Figur sind zum Vergleich die Werte von μ für die beiden Komponenten μ_1 und μ_2 der Gammastrahlung von RaC eingezeichnet. Der weicher Komponente $\mu_2 = \text{ca. } 1,5$, der eine Spannung von rund 700000 Volt zuzuordnen ist, kommt man demnach mit der Strahlung von 400 kV schon außerordentlich nahe. Für die härtere Komponente $\mu_1 = \text{ca. } 0,5$ ist eine Spannung von über 1000000 V anzusetzen.

Bei der therapeutischen Anwendung einer derartig harten Strahlung interessiert die Frage, wie stark der notwendige Bleischutz sein muß.

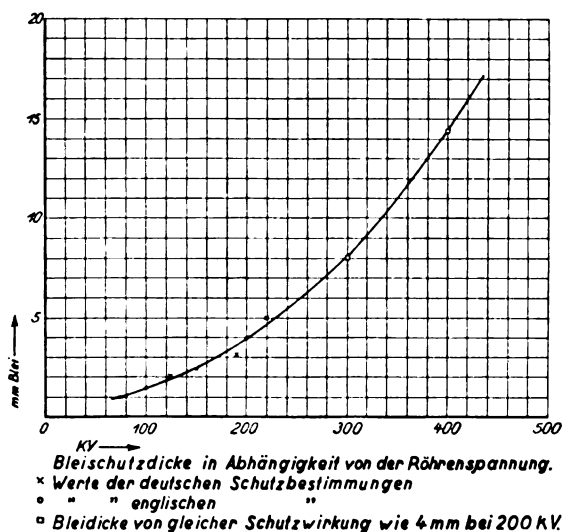


Fig. 2.

Aus den von den Verfassern gemessenen Bleiabsorptionskurven wurde ermittelt, zu welchen Bleidicken man gelangt, wenn man bei den harten Strahlen einen ebensolchen Schutz verlangt, wie ihn 4 mm Blei bei 200 kV darstellen. Die entsprechenden Bleidicken sind in Fig. 2 als Funktion der Spannung eingetragen. Wie man sieht, ist bei 400 kV ein Schutz von ca. 14,5 mm Blei erforderlich.

Diskussion.

Herr G. Gehlhoff (Berlin): Man käme bei Röntgenröhren mit 600:700 kV Spannung nach Ihren Messungen mit den Strahlen in den Bereich der radioaktiven γ -Strahlen. Wie sind die technischen Aussichten, dies zu erreichen? Ich habe gelesen, daß man kürzlich Röntgenröhren mit 2 Millionen kV betrieben, allerdings mit Stoßspannung.

Alfred Schulze (Charlottenburg), Über die elektrische Leitung in Silizium.

Silizium wurde früher bekanntlich auf Grund seiner elektrischen Eigenschaften zu den variablen Leitern oder Halbleitern gezählt. Koenigsberger und Schilling¹⁾ hatten es seinerzeit auf die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes zwischen -190° und $+850^{\circ}$ C untersucht und gefunden, daß der Widerstand mit zunehmender Temperatur abnahm, und daß Unstetigkeitsstellen in der Widerstandskurve bei 215° und 430° vorhanden waren, die polymorphen Umwandlungen zugeschrieben wurden.

Vor einigen Jahren hat Gudden²⁾ darauf hingewiesen, daß solche Stoffe wie Silizium, Titan usw. nicht als Halbleiter anzusehen sind; er vertritt die Ansicht, daß der negative Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes nur durch Oberflächenschichten (Grenzschichten, isolierende Oxydhäute) verursacht wird und nichts mit dem eigentlichen Leitungsmechanismus im einheitlichen Kristallgitter zu tun hat, so daß es möglich ist, Leitfähigkeitszunahme mit steigender Temperatur auch bei rein metallischer Leitung zu erhalten. Dies konnte durch Untersuchungen von Seemann³⁾ an Siliziumkristallen in tiefen Temperaturen bestätigt werden. Systematische Versuche, die nach dieser Richtung hin angestellt worden sind und über deren Ergebnisse im folgenden kurz berichtet wird, bestätigen die Richtigkeit der Guddenschen Auffassung. Der weitere Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, an verschiedenen Siliziumsorten festzustellen, ob polymorphe Umwandlungen, wie sie Koenigsberger aus seinen Versuchen geschlossen hat, wirklich vorhanden sind. Hierzu diene in erster Linie der elektrische Widerstand.

Die Widerstandsmessungen wurden in den meisten Fällen bis etwa 1300° C ausgeführt. Die Versuchsergebnisse zeigt die Fig. 1. Hierin ist $Si I$ Silizium, das Herr Koenigsberger aus seinen Vorräten in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte; $Si II$ und III sind verschiedenartige Proben von der Firma Kahlbaum, $Si IV$ ist vakuumgeschmolzenes Silizium von der Heräus-Vakuumschmelze.

Wie man sieht, hat die Kurve des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur für alle hier untersuchten Siliziumproben denselben charakteristischen Verlauf; Unstetig-

1) J. Koenigsberger und K. Schilling. *Annal. Phys.* **32**, 179, 1910; J. Koenigsberger, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron.* **11**, 84, 1914.

2) B. Gudden, *Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften* **3**, 141/3, 1924.

3) H. J. Seemann, *Physik. Zeitschr.* **28**, 765, 1927; **29**, 94, 1928; *Zeitschr. f. Phys.* **61**, 576, 1930.

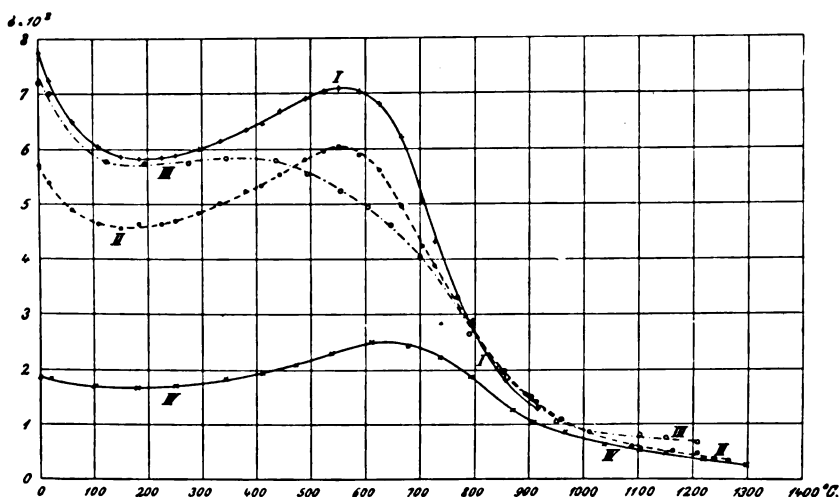


Fig. 1. Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes verschiedener Siliziumsorten (polykristallin) von der Temperatur.

keiten konnten in keinem Falle festgestellt werden.

Wenn nun jene Oberflächenschichten die Urheber für das Zurücktreten des metallischen Zustandes sind, muß das für Halbleiter charakteristische Verhalten sich immer mehr verlieren, je geringer die Zahl dieser Oberflächenschichten ist, d. h. je geringer die Zahl der Kristallite ist, deren Widerstand gemessen werden soll; es muß mithin bei einem Einkristall völlig verschwinden. Gleichzeitig läßt sich bei einzelnen Siliziumkristallen einwandfrei feststellen, ob das metallische Silizium polymorphe Umwandlungen durchmacht oder nicht.

Es zeigt sich, daß mit abnehmender Zahl der Kristallite der Widerstandstemperaturkoeffizient (zwischen Zimmertemperatur und 100°C) immer kleinere negative Werte erhielt und schließlich positiv wurde. Bei einem Einkristall (VIh), der allerdings noch an Verunreinigungen über 2,5 Proz. enthielt, fanden wir einen positiven Temperaturkoeffizienten von 2 Promille.

Man erkennt hieraus eine Bestätigung der

Theorie, daß die interkristallinen Grenzschichten den negativen Temperaturkoeffizienten verursachen. Weiterhin spricht hierfür noch die folgende Tatsache, daß sehr reines Silizium (mit etwa 1 Promille Verunreinigung), das vom National Physical Laboratory in Teddington bei London freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, einen negativen Temperaturkoeffizienten trotz seines großen Reingehaltes besaß, weil es nicht aus einzelnen Kristalliten, sondern aus kleinen unregelmäßigen Stückchen bestand.

Die Widerstandskurve, die u. a. auch von dem Einkristall (VIh) bis oberhalb 400°C aufgenommen wurde, — vgl. Fig. 2 — zeigt keine Unstetigkeiten, so daß eine polymorphe Umwandlung nicht vorhanden sein kann.

Um die aus den Messungen des elektrischen Widerstandes sich ergebenden Resultate zu stützen, ist die thermische Ausdehnung verschiedener Siliziumproben bis 1000° mit Hilfe eines optischen Differentialdilatometers (nach Chevenard) von der Firma P. F. Dujardin u. Co in Düsseldorf ausgeführt. Aus dem Kurven-

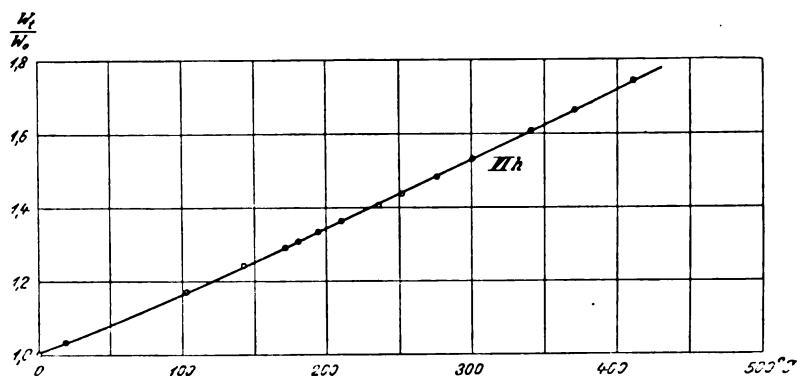


Fig. 2. Der elektrische Widerstand eines Siliziumkristalles in Abhängigkeit von der Temperatur.

verlauf erkennt man eindeutig, daß auf eine Umwandlung nicht geschlossen werden kann. Eine weitere Bestätigung unserer Untersuchungen findet man darin, daß das Silizium sowohl bei 18° , wie bei 950° ein kubisch flächenzentrisches Gitter (Diamantstruktur) besitzt¹⁾, so daß einwandfrei erwiesen ist, daß Silizium bis 1000° C keine Umwandlungspunkte besitzt.

1) K. Becker, Zeitschr. f. Phys. 40, 37, 1926.

Berlin-Charlottenburg, im Oktober 1930.

Erich J. M. Honigmann (Wien), Ein neuer Hauptsatz für reale Gase und Dämpfe.

(Auszug¹⁾.)

Es zeigt sich, daß die bisherigen Formen der Zustandsgleichungen der Gase und Dämpfe, die primär von den Zustandsgrößen Druck, Volumen und Temperatur ausgehen

$$F(P, v, T) = 0$$

zu keinem befriedigenden Resultate, besonders zu keinem einfachen, gelangen. Auf Grund theoretischer Überlegungen kann dagegen erwartet werden, daß die Gesetze, welche die Arbeitsfähigkeit $\mathfrak{A}$ eines Gases in Abhängigkeit vom Wärmeinhalt und der inneren Energie darstellen

$$F(\mathfrak{A}, J) = 0$$

$$F(\mathfrak{A}, U) = 0,$$

besonders einfach sein müssen. Die Arbeitsfähigkeit eines Gases wird dargestellt durch das Produkt aus Druck und arbeitsfähigem Volumen (V)

$$\mathfrak{A} = PV.$$

Letzteres setzt sich, bei höheren Drücken, aus dem um das Eigenvolumen b der Moleküle verminderten Gesamtvolumen v zusammen:

$$V = v - b,$$

während es bei kleineren Drücken mit v identifiziert werden kann.

Die auf diesem Wege gefundene Gleichung für reale Gase und Dämpfe

$$d(PV) = \frac{An}{n-1} dJ$$

$$d(PV) = \frac{A}{n-1} dU$$

ist unter der Annahme

$$n = \text{konst.}$$

zu integrieren. Die Annahme über n läßt sich empirisch an Hand von PV - J -Diagrammen für

1) Siehe auch: Vortragsbericht, Zeitschr. f. Techn. Physik 11, 473—478, 1930, Nr. 11 und eine erweiterte Arbeit: Zeitschr. d. Österr. Ing. u. Arch. Vereines, Wien, 82, 403—406, 1930, Nr. 47/48.

alle bisher untersuchten Gase und Dämpfe (Wasserdampf, Kohlendioxyd, Ammoniak, Schwefeldioxyd, Chlormethyl, Luft, und zwar nicht nur für gesättigte Dämpfe, sondern auch für das Überhitzungsgebiet) mit außerordentlich guter Näherung beweisen. Für das ideale Gas ist

$$n = \frac{c_p}{c_v} = \text{konst. und } c_p = \text{konst.}$$

Das ideale Gas stellt somit, wie zu erwarten war, den Grenzfall des realen Gases dar.

Die Zustandsgleichung für das reale Gas läßt sich unter Zuhilfenahme der allgemeinen thermodynamischen Beziehung für $(c_p - c_v)$ finden und lautet:

$$nP \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v - V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = (n-1) T.$$

Unter der Annahme $n = \text{konst.}$ ergibt sich daraus die allgemeine Lösung

$$Tv^{n-1} = F \left(\frac{T}{P^{\frac{n-1}{n}}} \right).$$

Für die spezifische Wärme bei konstantem Druck läßt sich ableiten

$$c_p = F_1 \left(\frac{T}{P^{\frac{n-1}{n}}} \right).$$

Die Adiabaten sind durch die bekannten Gleichungen

$$Pv^n = \text{konst.}, \quad Tv^{n-1} = \text{konst.}, \quad \frac{T}{P^{\frac{n-1}{n}}} = \text{konst.}$$

dargestellt, während man für die Entropie die Differentialgleichung

$$dS = c_p d\ln \left(\frac{T}{P^{\frac{n-1}{n}}} \right)$$

erhält, woraus sich unter Anwendung der Gleichung für c_p die allgemeine Lösung findet:

$$S = F_3 \left(\frac{T}{P^{\frac{n-1}{n}}} \right).$$

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik lautet nun

$$\oint dS = 0, \quad dS = \frac{dQ}{T}, \quad dS \geq 0$$

und besagt, daß in der Natur keine von selbst verlaufende Zustandsänderung möglich ist, bei der die Entropie nicht zunimmt, oder er besagt auch noch weiter, daß $1/T$ ein integrierender Faktor von dQ sein muß. Es zeigt sich nun, daß $1/T$ nicht der einzige integrierende Faktor von physikalischer Bedeutung ist; die reziproke Arbeitsfähigkeit des Gases, der Reziprokwert des Wärme-

inhaltes und der inneren Energie sind ebenfalls integrierende Faktoren. Das sich auf diese Weise ergebende vollständige Differential stellt eine neue, bisher unbekannte Zustandsfunktion, „das Callendar“, dar, die mit H bezeichnet wurde:

$$\oint dH = 0 \quad \oint d_i H = 0 \quad \oint d_u H = 0$$

$$dH = \frac{dQ}{HP_v}, \quad d_i H = dQ/(J - C),$$

$$d_u H = dQ/(U - C).$$

Es läßt sich nun der neue Hauptsatz formulieren: Es gibt keine in der Natur von selbst verlaufende Zustandsänderung, bei der H nicht zunimmt.

$$dH \geq 0, \quad d_i H \geq 0, \quad d_u H \geq 0.$$

Für das ideale Gas mit $c_p = \text{konst.}$ geht die neue Funktion in die Entropie über, wenn man von einem konstanten Proportionalitätsfaktor absieht. Da auch die Entropie bei allen Zustandsänderungen zunimmt, ist nur zu beweisen, daß die Entropie eine eindeutige Funktion der neuen Zustandsfunktion ist und daß einer Zunahme von S nur eine Zunahme von H entsprechen kann. Da

$$dS = dQ/T \quad \text{und} \quad dH = dQ/\mathfrak{A},$$

ist, folgt

$$\frac{dS}{dH} = \frac{\mathfrak{A}}{T}.$$

Da die Arbeitsfähigkeit sowohl als auch die absolute Temperatur stets positive Größen sind, ist die Gleichsinnigkeit der Änderung von S und H erwiesen.

$$\mathfrak{A}/T = PV/T$$

ist aber die Jakobsche Funktion. Callendar fand, daß diese Größe für die Adiabate konstant sein muß. Ist dies der Fall, dann ist sie aber eine eindeutige Funktion der Entropie und auch eine eindeutige Funktion von H .

Mit der realen Gasgleichung läßt sich für H der Ausdruck finden:

$$H = -\frac{1}{n-1} I_n(PV^n).$$

Mit den Gleichungen für S , die Adiabate und den allgemeinen Zustandsgleichungen folgt daraus wirklich:

$$H = F(S).$$

Der neue Hauptsatz steht also mit dem zweiten Hauptsatz in Einklang.

Die technische Bedeutung der neuen Funktion liegt in der Möglichkeit eines neuen Wärmediagrammes mit den Koordinaten APv und H , das alle Zustandsgrößen enthält und die Ableitung derselben für das Überhitzungsgebiet gestattet,

wenn die Grenzkurve Naßdampf — Überhitzter Dampf, festliegt.

Diskussion.

Herr Gehlhoff (Berlin-Zehlendorf): Ich beglückwünsche den Herrn Vortragenden zu dieser einfachen Lösung einer Zustandsgleichung für reale Gase und Dämpfe. Hoffentlich gibt die Prüfung an verschiedenen Dämpfen die gleiche exakte Übereinstimmung wie beim Wasserdampf.

Herr Leitner (Berlin): Anfrage, ob Vortragender die Anwendung seiner neuen Form der Gasgleichung auf Lösungen in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen hat.

Herr Honigmann: Der neue Hauptsatz dürfte gerade in der Lösungsschemie Bedeutung erlangen, da verschiedene Koeffizienten in der Chemie einer Präzisierung oder erweiterten Fassung bedürfen.

Axel Corlin (Lund), Ergebnisse der Ultrastrahlungsmessungen in Nord-Schweden.

Die Messungen fingen im August 1929 im Laboratorium von Kolhörster in Potsdam an, damit Anschluß an seine Standardapparate möglich werden sollte. Der hieraus berechnete und später kontrollierte Restgang von 2,00 J für 140 Volt Spannung, sowie die aus den folgenden Beobachtungen bestimmte Spannungsabhängigkeit von $+0,0034 J/\text{Volt}$, zeigten, daß der Apparat, den Büttner in sehr lebenswürdiger Weise zu meiner Verfügung gestellt hatte, seit den Messungen von ihm auf der Zugspitze 1927 sich nicht verändert hatte (Zeitschr. f. Phys. **45**, 588, 1927)¹⁾.

Über die darauf folgenden Messungen der Ionisation zwischen 55° und 70° nördlicher Breite habe ich vorläufig in Arkiv f. Mat. Astr. o. Fys. Bd. 22 B berichtet. Da der in dieser Arbeit benutzte Luftdruckkoeffizient zu hoch ist, wie unten erwähnt wird, so ist die dort angegebene Abnahme der Ionisation mit der wachsenden Breite etwas zu reduzieren; sie bleibt aber jedenfalls da, weil schon die Entladung Volt pro Minute mehr nördlich kleiner herauskam, während der Barometerstand dort ebenfalls niedriger war.

Später wurde der Apparat im Eisenpanzer von 11 cm Bodendicke, 6 cm Wanddicke und mit einer Öffnung nach oben von $\pm 50^\circ$ am Dachboden des geophysikalischen Observato-

1) Dieser Wert des Restgangs gilt für die bisher angenommene Kapazität 0,92 cm des Fädensystems. Neuerdings hat Prof. J. Clay in Amsterdam sehr lebenswürdig die Kapazität genau zu $0,804 \pm 0,010$ cm bestimmt und hieraus folgt der Restgang 1,75 J . Die in dieser Arbeit gegebenen Zahlenwerte, außer denen der Fig. 5, sind für den neuen Kapazitätswert reduziert.

riums in Abisko fest aufgestellt ($68^{\circ}21'$ N.Br.; 388 m ü.M.). Vom 16. Oktober an wurden hier fast lückenlose Beobachtungsreihen angestellt, zuerst nur mit subjektiven Ablesungen am Mikroskop, seit Februar 1930 auch mit photographischen Registrierungen. Vom 5. April bis 12. Mai 1930 war der Apparat mit dem Eisenpanzer auf dem damals 1 m dicken Eis des nahe gelegenen Sees Torne Träsk aufgestellt. Es wurde an verschiedenen Punkten in 2–4 km Entfernung vom Land und über 100–170 m Wassertiefe beobachtet, und der Apparat wurde mit Eisenpanzer von 0–9 cm Dicke abgeschirmt, um die Verschwächung der Strahlung in Eisen auf dieser Breite zu zeigen. Vom 12. Mai bis 1. Juli wurden wieder Registrierungen im geophysikalischen Observatorium in Abisko angestellt. Im Oktober, November 1929 und im April, Mai 1930 wurde die Erdstrahlung direkt auf dem Erdboden in Abisko beobachtet. Später wurde der Apparat auf Gletscher in den nordschwedischen Hochgebirgen gebracht; bei den Transporten wurde er aber undicht, so daß zuverlässige Werte erst aus der geplanten Fortsetzung dieser Hochgebirgsmessungen zu erwarten sind. Die erhaltenen Ionisationswerte werden mit den gleichzeitig gemachten meteorologischen und magnetischen Registrierungen, sowie meinen Nordlichtbeobachtungen, verglichen.

Zur möglichen Leitung der folgenden Messungen hatte ich inzwischen einige Ergebnisse der Beobachtungen zwischen 16. Oktober 1929 und 13. Januar 1930, sowie solche der Beobachtungen auf dem Eis des Torne Träsk in April und Mai 1930 zusammengestellt, und ich möchte diese Ergebnisse hier kurz erwähnen unter der ausdrücklichen Bemerkung, daß sie erst beim Vergleich mit dem ganzen Jahresmaterial, sowie mit den entsprechenden Ergebnissen anderer Forscher, zu definitiven Schlüssen führen können.

Ehe die Ionisationswerte in anderen Hinsichten miteinander verglichen werden können, ist es bekanntlich notwendig, dieselben auf denselben Luftdruck zu reduzieren und also zuerst die Korrelation zwischen beobachteter Ionisation und gleichzeitigem Luftdruck zu bestimmen. Die Mittelwerte der Ionisation für verschiedene Barometerstände während der Zeit 16. Okt. 1929–13. Jan. 1930 sind in Fig. 1 zusammengestellt. Jeder Punkt der ausgezogenen mittleren Linie ist durch etwa 40 zeitlich homogene Werte bestimmt, und die feineren Linien rings umher zeigen das Bereich des mittleren Fehlers. Die Mittelwertslinie ist keine gerade, sondern eine gebrochene Linie, und es ist im Besonderen unmöglich, eine Gerade durch das Gebiet des mittleren Fehlers zu legen. Ent-

sprechend der verschiedenen Neigung der Mittelwertslinie erhält man verschiedene Regressionskoeffizienten (Luftdruckkoeffizienten) für verschiedene Barometerstände. 700–715 mm Hg gibt: $-0,014 \pm 0,002$ J/mm Hg; 720–730 mm Hg (was für Abisko normalen Barometerstand bedeutet) gibt: $-0,019 \pm 0,004$ J/mm Hg,

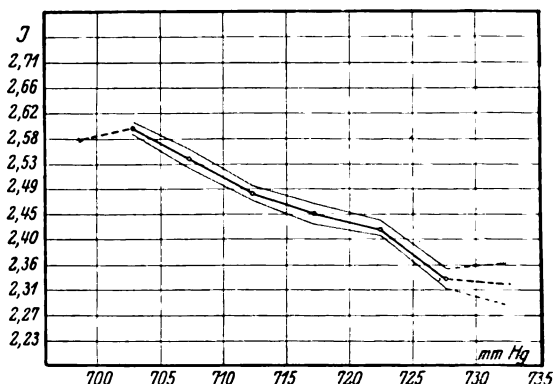


Fig. 1. Abhängigkeit der Ultrastrahlungsionisation vom Luftdruck in Abisko. Jeder Punkt der ausgezogenen Mittellinie umfaßt etwa 40 zeitlich homogene Werte. Der Bereich des mittleren Fehlers ist durch die feineren Striche eingezeichnet.

während 715–720 mm Hg sogar eine positive Korrelation zeigt. Der Korrelationskoeffizient der beiden ersterwähnten Gebiete ist rund $-0,5$ und 6–7 mal größer als sein mittlerer Fehler.

Da die ausführlichen Beobachtungen von Lindholm (Gerl. Beitr. 22, 141, 1929), ebenso später die von Steinke (Physik. Zeitschr. 30, 767, 1929) einen starken Wechsel des Luftdruckkoeffizienten für verschiedene Zeiten zeigten, und man möglicherweise vermuten könnte, daß diese von Lindholm als atmosphärische Störungen gedeuteten Einflüsse bei nichtnormalem Barometerstand am größten sind, hielt ich es früher für am besten, den für normalen Barometerstand gültigen Luftdruckkoeffizienten: 0,019 oder rund 0,02 J/mm Hg zu benutzen, und damit wurden z. B. die in Arkiv f. Mat. Astr. o. Fys. Bd. 22 B publizierten Breitenmessungen auf denselben Luftdruck reduziert. Die neuerdings publizierten jahrelangen Beobachtungen von Steinke (Zeitschr. f. Phys. 64, 48, 1930), und eine persönliche Diskussion mit Herrn Steinke haben mich aber davon überzeugt, daß eine solche Auswahl in den nunmehr vorliegenden Daten nicht wohlbegründet ist, so daß der aus dem ganzen erwähnten Material in Abisko folgende Luftdruckkoeffizient $0,012 \pm 0,001$ später verwendet wurde. Dieser ist für Barometerstand 714 mm Hg gültig (Ionisation abzüglich Restgang = 2,48 J) und gibt $\frac{\Delta J}{J} = 4,8$ pro Mille

in naher Übereinstimmung mit dem von Steinke im Nov. 1926 in Königsberg gefundenen Wert: 4,9 pro Mille (Zeitschr. f. Phys. **64**, 48, 1930). Der Korrelationskoeffizient des Gesamtmaterials ist $= -0,680 \pm 0,036$. Die Knicke der Mittelwertslinie können vielleicht durch die großen unregelmäßigen Schwankungen unbekannter Ursache (die sog. Schwankungen zweiter Art) erklärt werden.

Während der Zeit 13. Nov. 1929—13. Jan. 1930 wurde der Apparat hauptsächlich alle zwei Stunden, außer in den frühen Morgenstunden, abgelesen, und die hieraus erhaltenen Ionisationswerte (einschließlich die Werte der frühen Morgenstunden) wurden genau nach Sternzeit geordnet. Die Mittelwertskurve ist in Fig. 2 gegeben; links ist der für zweistündige Beobachtungswerte gültige mittlere Fehler des Mittelwerts ($0,025 J$) als Stäbchen eingezeichnet. Das zugrunde liegende Material umfaßt 600 Einzelwerte. Die Maxima und Minima der Kurve stimmen in bezug auf die sternzeitliche Lage mit den Extremen der entsprechenden Kurven anderer Forscher überein (s. Zusammenstellung in Zeitschr. f. Phys. **50**, 808, 1928 und Steinke, Zeitschr. f. Phys. **64**, 48, 1930). Die

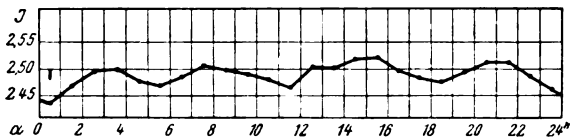


Fig. 2. Die Mittelwertslinie der nach Sternzeit geordneten Ionisationswerte während der Zeit 13. Nov. 1929 bis 13. Januar 1930. Links ist der mittlere Fehler als Stäbchen eingezeichnet.

einzigste Ausnahme der Hauptzüge gegenüber den entsprechenden Kurven aus früheren Jahren ist das tiefe Minimum um 0^h Sternzeit; dieses tiefe Minimum tritt aber auch in der gleichzeitigen Kurve von Steinke hervor (loc. cit. Fig. 10: II. Halbjahr 1929). Die maximale Schwankung der Kurve ist 3 Proz. und der oben erwähnte mittlere Fehler ist 1 Proz. des Maximalwerts.

Da eine ähnliche Zusammenstellung des Materials für halbmonatliche Intervalle zu nicht-übereinstimmendem sternzeitlichen Verlaufe führt (Naturwiss. Bd. 18, Heft 26, 1930), habe ich das Material statt dessen nach hohem und niedrigem Barometerstand und nach magnetisch gestörten und ungestörten Stunden aufgeteilt um eventuell hiermit kommende störende Einflüsse auf die (nunmehr von fast allen auf dem Gebiet wirkenden Forschern gefundene) sog. Sternzeitperiode zu studieren. Das Ergebnis dieser Aufteilung geht aus Fig. 3 und 4 hervor. Die Kurve

für normalen Barometerstand (720—730 mm Hg) und für magnetisch ungestörte Stunden (Fig. 3, oben) stimmt im Verlauf besonders schön mit der Kurve von Steinke für das II. Halbjahr 1929 überein; die anderen Kurven dagegen nicht, wobei aber

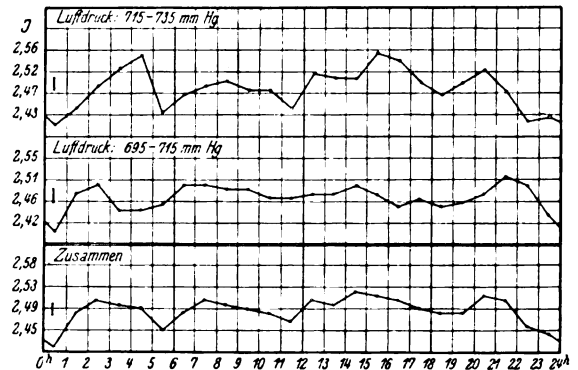


Fig. 3. Die Sternzeitkurve für hohen und niedrigen Barometerstand und für diese Barometerstände zusammen während magnetisch ruhiger Stunden. Links ist der mittlere Fehler als Stäbchen eingezeichnet.

zu bemerken ist, daß der mittlere Fehler für magnetisch gestörte Stunden so groß ist, daß irgendwelche Schlüsse über den Verlauf kaum gemacht werden können. Ob die Sternzeitperiode während ruhigem Wetter besser herauskommt, kann

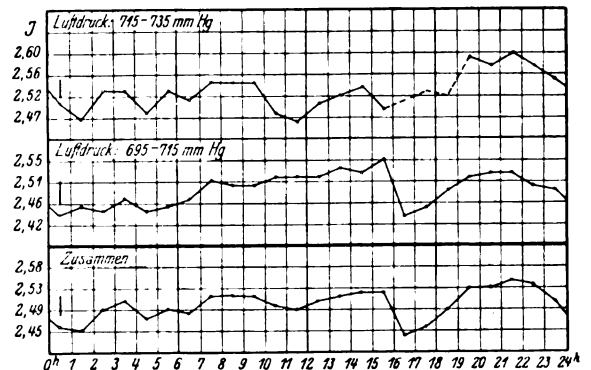


Fig. 4. Die Sternzeitkurve für hohen und niedrigen Barometerstand und für diese Barometerstände zusammen während magnetisch unruhiger Stunden. Links ist der mittlere Fehler als Stäbchen eingezeichnet.

man also erst aus weiterem Material und aus dem Vergleich mit den Ergebnissen anderer Forscher entscheiden.

Die in April und Mai 1930 ausgeführten Messungen der Verschwächung der Strahlung im Eisenpanzer weit vom Land, auf dem Eis des Torne Träsk, habe ich zusammen mit den entsprechenden Messungen von Steinke auf Muottas Muraigl, in Davos und in Königsberg (Zeitschr. f. Phys. **48**, 685, 1928; Fig. 12 und 13),

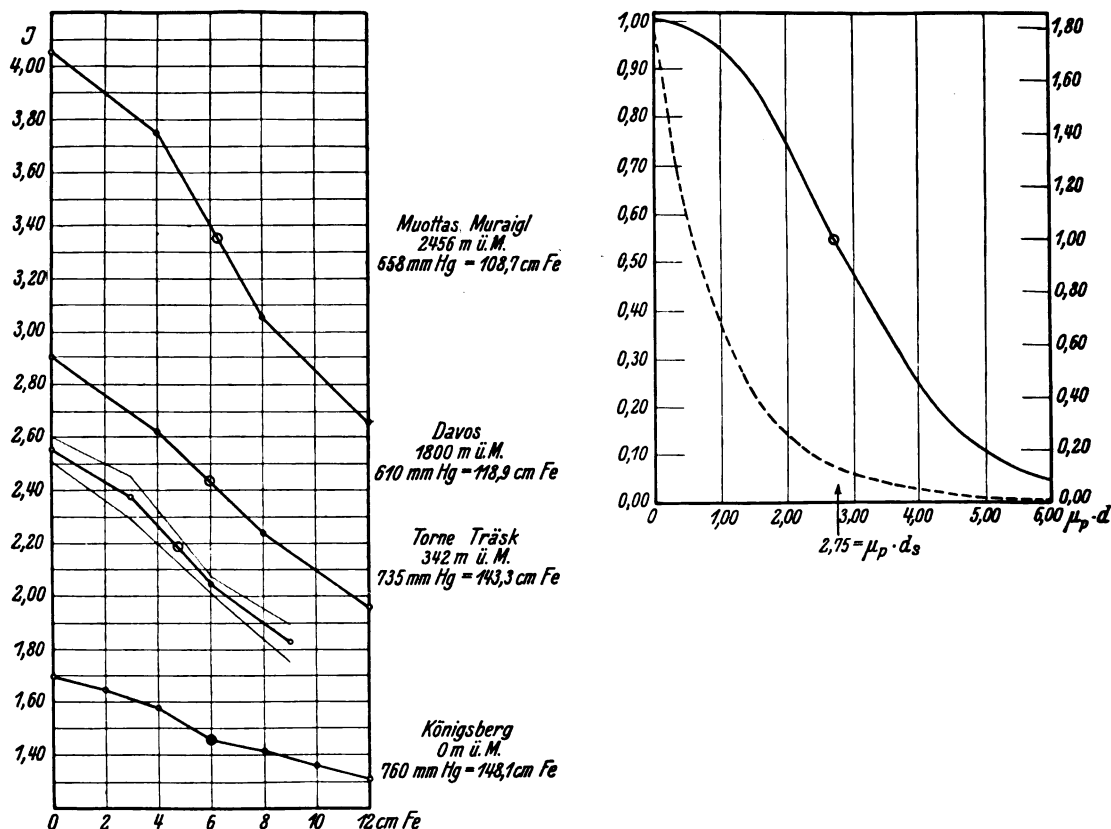


Fig. 5. Links: Die Ionisationsmessungen mit 0—12 cm Eisenabschirmung von Steinke auf Muottas Muraigl, in Davos und in Königsberg und die entsprechenden Messungen vom Verf. auf dem Eis des Torne Träsk. Die feineren Linien ringsumher der Torne Träsk-Kurve geben den Bereich des mittleren Fehlers an. Rechts: Die theoretische Kurve von Kulenkampff, gültig für einen homogenen Primärstrahl und seine Streustrahlung im homogenen Medium. Abszisse: Produkt von Streukoeffizienten des Primärstrahls und der Schichtdicke, von der Grenze der Atmosphäre gerechnet. Ordinate (links): Intensität der Strahlung in der einfallenden Strahlung als Einheit.

links in Fig. 5 eingezeichnet¹⁾. Die Abschirmung auf Torne Träsk war allseitig 0,3, 6 und 9 cm Eisen, außer gegen unten, wo ein Meter Eis und 100—170 m Wassertiefe die Bodenstrahlung abschirmte. Steinke's Messungen dagegen wurden innerhalb eines Panzers von 12 cm Dicke ausgeführt, der im Winkel gegen oben von $\pm 63^\circ$ bzw. $\pm 46^\circ$, mit Panzer von 0—12 cm Eisen bedeckt war. Sie müssen also beim Vergleich hierfür berücksichtigt werden, was für Königsberg mit Hilfe der Tabelle 7 der zitierten Arbeit geschehen kann. Die Einzelwerte der Messungen auf Torne Träsk gelten für 10—15 Stunden, da der Apparat nur Morgens und Abends abgelesen werden konnte, und sie strecken sich über die Zeit von $1\frac{1}{2}$ Monaten. Das Gebiet des mittleren Feh-

lers ist durch die feineren Striche rings umher eingezeichnet. Die Werte für 2 km vom Land waren nicht höher als die für 4 km vom Land¹⁾.

Die Ergebnisse der Messungen auf Torne Träsk bestätigten die von Steinke (loc. cit.) ebenfalls im Eisenpanzer gefundenen und von Kulenkampff (Physik. Zeitschr. 30, 561, 1929) für einen homogenen Strahl im homogenem Medium theoretisch gezeigte Abweichung der Streukurve von einer Exponentialkurve. Die besondere Form der Kurven links in Fig. 5, die man als Approximationen einer Kurve mit einem Inflexionspunkt betrachten kann, entsteht durch das Zusammenwirken der Verschwächung der inhomogenen Primärstrahlung, ihrer in der Luft ausgelösten Sekundärstrahlung und der

1) Die Zahlwerte der Kurve für Torne Träsk in Fig. 5 gelten für die früher angenommene Kapazität 0,92 cm und den Restgang 2,0/. Um für die von Clay bestimmte Kapazität 0,804 cm und den Restgang 1,75/ zu gelten ist die Kurve 0,30/ niedriger im Diagramm zu betrachten. Die Zahlwerte der hier gegebenen Tabelle gelten dagegen für die letzteren Werte der Kapazität und des Restgangs.

1) Meine knappen Angaben über die Breite der norwegischen Fjorde in Arkiv f. Mat. Astr. o. Fys. Bd. 22B können vielleicht zu Mißverständnissen in bezug auf die Durchdringungskraft der Erdstrahlung führen. Die Dampfer gingen oft nahe dem einen oder anderen Ufer, in den engen Fjorden aber näher als in den breiten Fjorden, was sich in den Ionisationswerten zeigte.

von diesen beiden Strahlungsgattungen im Eisen ausgelösten Sekundärstrahlung. Daß eine Kurve mit einem Inflexionspunkt als Summe der Streuprozesse einer „monochromatischen“ Primärstrahlung und ihrer Sekundärstrahlung im homogenen Medium entsteht, hat Kulenkampff in der zitierten Arbeit gezeigt, und seine resultierende Kurve ist rechts in Fig. 5 wiedergegeben. Wie auch Kulenkampff bemerkt, und man leicht nachprüfen kann, resultiert die Berücksichtigung inhomogener Primärstrahlung in eine Kurve ähnlicher Form. Untersucht man wie die resultierende Kurve aus den einzelnen Streukurven entsteht, findet man, daß die Lage des Inflexionspunktes eindeutig durch die Anzahl und die Form der Einzelkurven bestimmt ist; seine Lage auf der resultierenden Kurve kann man leicht durch eine einfache geometrische Konstruktion herausfinden.

Durch Berücksichtigung hinreichend vieler Streuprozesse, kann man den Abszissenwert $\mu_p \cdot d_s$ des Inflexionspunktes genügend gut theoretisch bestimmen (μ_p = Streukoeffizient der Primärstrahlung und d_s = die Schichtdicke, von der Grenze der Atmosphäre gerechnet); dieser Wert ist in Kulenkampffs Diagramm = 2,75. Um dabei zu einem genau richtigen Wert zu kommen muß man zwar noch die Spektralverteilung der Primärstrahlung kennen, vielleicht kann man jedoch anfänglich mit Hilfe verschiedener Hypothesen über diese Verteilung (von der unten erwähnten härtesten Komponente ausgehend) die Lage des Punktes innerhalb hinreichend enger Grenzen bestimmen. Wenn man dann noch durch Beobachtungen die resultierende Streukurve so gut erhält, daß auch hier der Inflexionspunkt gut bestimmbar ist, so kann man hiervon die dem Inflexionspunkt entsprechende Schichtdicke herausnehmen und diese in das oben erwähnte Produkt hineinssetzen und daraus den Streukoeffizienten des Primärstrahlungsbündels berechnen¹⁾. Gegenüber der Bemerkung von Kulenkampff (loc. cit.), daß eine Trennung der Primär- und der Streustrahlung durch Ionisations-

messungen prinzipiell nicht möglich sei, möchte ich diese Methode zur Diskussion stellen. Der unterste Teil der von Regener (Naturwiss. Bd. 17, Heft 11, 1929) beobachteten Streukurve gibt dann noch die härteste Komponente des Primärstrahlungsbündels.

Setzt man im besonderen den von Regener gefundenen Koeffizienten $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{H,O} = 0,00018 \text{ cm}^{-1}$ in das Kulenkampffsche Diagramm (Fig. 5 rechts) ein, sowie auch höhere Koeffizienten bis zu etwa $0,0025 \text{ cm}^{-1}$, geht hervor, daß der Inflexionspunkt für diese Strahlen unter Meeresniveau fällt, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß dieser Punkt in Kulenkampffs Diagramm wegen der ungenügenden Berücksichtigung der Anzahl Streuprozesse schon zu hoch liegt. Durch Beobachtungen im Panzer kann man zwar die hinreichende Schichtdicke erhalten; jedoch treten hier die von Hoffmann (Schr. d. Königsberger Gelehr. Ges. 4, 1, 1927) und Steinke (Phys. Zeitschr. 31, 1019, 1930) beobachteten Übergangseffekte hinzu und beeinflussen die resultierende Streukurve. Die in Steinkes und meinen Streukurven angedeuteten Inflexionspunkte sind vielleicht hauptsächlich von den Übergangseffekten abhängig. Bis diese Effekte experimentell und theoretisch aufgeklärt sind und in der Rechnung mitgebracht werden können, ist es also nur möglich, relative Vergleiche anzustellen. Zu diesem Zweck habe ich Steinkes Königsberger Kurve mit Hilfe der Tabelle 7 seiner zitierten Arbeit für die Mehr-einstrahlung im Winkel $\pm 46^\circ$ bis $\pm 90^\circ$ korrigiert und die Ionisationswerte für 0, 3, 6 und 9 cm allseitige Panzer unseren Kurven entnommen und in der folgenden Tabelle zusammenge- stellt. Von Steinkes Werten ist noch 0,04 J für nicht absorbierte Umgebungsstrahlung (Zeitschr. f. Phys. 64, 49, 1930) abgezogen.

Die in der Tabelle gegebenen „Luftdruckkoeffizienten“ ($\Delta J/J$ pro mm Hg) und „Streukoeffizienten“ $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ sind Rechengrößen, die nur

Panzerdicke, cm	0	3	6	9
J auf Torne Träsk:	2,25	2,10	1,81	1,62
J in Königsberg:	1,85	1,75	1,58	1,54
„Luftdruckkoeffizient“:	7,8 ⁰ / ₀₀	7,3 ⁰ / ₀₀	5,4 ⁰ / ₀₀	3,1 ⁰ / ₀₀
„Streukoeffizient“:	0,0054	0,0050	0,0038	0,0021
Differenz in J und in Prozent } Torne Träsk: 0,15 = 6,7 Proz. 0,29 = 12,9 Proz. 0,19 = 8,4 Proz.				
der Einstrahlung für } Königsberg: 0,10 = 5,2 „ 0,17 = 9,0 „ 0,08 = 4,2 „				

1) Dieser Streukoeffizient ist allerdings nur mit den von Lindholm und anderen Forschern unter Annahme senkrechter Inzidenz berechneten Streukoeffizienten zu vergleichen, wie Herr Regener freundlichst bemerkt hat. Ob die Methode für allseitige Inzidenz verwendbar ist, hängt offenbar davon ab, ob die resultierende Streukurve auch dann überhaupt einen bestimmten Punkt aufweist.

dann richtige Koeffizienten für den Luftdruckunterschied zwischen Torne Träsk (735 mm *Hg*) und Königsberg (760 mm *Hg*) bedeuten, wenn die beiden verschiedenen Apparaturen dieselbe Spektralempfindlichkeit besitzen (Corlin, *Zeitschr. f. Phys.* **50**, 841, 1928; Chalmers, *Phil. Mag.* **VI**, **7**, 745, 1928; Steinke, *Physik. Zeitschr.* **30**, 768, 1929), und kein Breiteneffekt vorhanden ist. Aus den unten in der Tabelle gegebenen Differenzen würde man schließen, daß die Höhenstrahlung in Nordschweden wesentlich weicher als in Königsberg ist, wenn nicht die wichtige Frage noch zu beantworten wäre, ob der von mir benutzte Apparat auf die mehrere Zentimeter Eisen durchdringende, aber relativ weiche Strahlung mehr anspricht (oder vielleicht auf sämtliche gegen den Apparat geschleuderten Sekundärelektronen in einer anderen Weise anspricht), als der von Steinke benutzte Apparat. Hierauf deuten wohl zunächst die abnorm hohen „Luftdruckkoeffizienten“ der Tabelle im Vergleich mit dem in Abisko beobachteten Luftdruckkoeffizienten hin. Eine der Hauptaufgaben meiner Anwesenheit in Königsberg ist, diese Frage durch vergleichende Messungen beider Apparaturen wenn möglich zu entscheiden.

Zusatz I. Ende August 1930 brachte Prof. G. Rizzo von Neapel einen Kolhörster-Apparat neuester Konstruktion nach Abisko, und damit wurden Anschlußmessungen u. a. in meinem Eisenpanzer ausgeführt. Sehr liebenswürdig überließ er mir später leihweise seinen Apparat um die früher planierten Anschlußmessungen in Königsberg und in Potsdam auszuführen, welche sonst wegen des eingetretenen Lecks des Büttnerischen Apparats gescheitert wären. Es galt besonders die Meßgenauigkeit und die vielleicht verschiedene Spektralempfindlichkeit eines in Abisko benutzten Apparates im Vergleich mit denen eines Hoffmann-Apparates zahlenmäßig festzustellen.

Prof. Steinke in Königsberg und Prof. Kolhörster in Potsdam hatten die große Liebenswürdigkeit, mich neben ihren Apparaten messen zu lassen und waren mir dabei auf alle Weise behilflich. In Königsberg wurde der Apparat zuerst im allseitig 10 cm dicken Bleipanzern eingebaut; der Panzer wurde später im Winkel $\pm 20^\circ$ gegen oben geöffnet, dann ganz weggenommen, und schließlich wurde mit Rizzos Apparat auch im Keller des Physikalischen Instituts gemessen, wo Steinke die Ultra- und Umgebungssstrahlung (4,30 *J*) bestimmt hatte. Auf die Anregung von Steinke führten wir zusammen auch eine Eichung zweier Apparaturen verschiedener Konstruktion, mit Hilfe eines Radiumpräparats aus; hierbei wurde Rizzos Apparat neben einem neugebauten Apparat von Hoffmann-Konstruktion aufgestellt, und

beide wurden gleichzeitig beobachtet. Um die *Ra*-Strahlung zu filtrieren, wurde das Präparat abwechselnd mit 0, 3,6 und 9 mm Bleihülle umgeben.

In Potsdam wurde Rizzos Apparat zusammen mit Apparat Nr. 20 von Kolhörster in demselben Bleipanzern von allseitig 10 cm Dicke eingebaut. Beide Apparate sind von derselben Konstruktion.

Hinter allseitig 10 cm *Pb* in Königsberg zeigte Rizzos Apparat bei zweistündiger Summierungszeit eine Schwankung des Einzelwerts (sog. Dispersion) von 0,13 *J*. Hinter derselben Panzerabschirmung in Potsdam, aber für 2—4 Stunden Summierungszeit, zeigte Rizzos Apparat 0,09 *J* und Kolhörsters Apparat 0,05 *J* im allgemeinen nicht konforme Schwankung. Hieraus läßt sich berechnen, daß ein guter Kolhörster-Apparat bei zweistündiger Summierungszeit eine wahrscheinlich hauptsächlich statistische Schwankung des Einzelwerts von 0,07 *J* hat. Rizzos Apparat war damals leider nicht in gutem Zustand, da die Fäden bei Nullstellung aneinander klebten, und dieses kann vielleicht seine größere Schwankung erklären.

In Prozent der Ultrastrahlungssionisation ist also die statistische Schwankung eines guten Kolhörster-Apparats bei zweistündiger Summierungszeit:

Am Meeresniveau (2,00 <i>J</i>)	3,5 Proz.
In Abisko (2,50 <i>J</i>)	2,8 „
Auf der Zugspitze (5,07 <i>J</i>)	1,4 „
Auf dem Mönchgipfel (8,8 <i>J</i>)	0,8 „

Die entsprechende statistische Größe eines guten Hoffmann-Apparates in Meeresniveau gibt Steinke in *Zeitschr. f. Phys.* **64**, 49, 1930 zu 1,2 Proz. bei einstündiger Summierungszeit, so daß dieselbe Größe für zweistündige Summierungszeit: $1,2/\sqrt{2} = 0,82$ Proz. ist¹⁾.

Es ist aber wohl zu bemerken, daß diese Zahlen nur die Meßmöglichkeit der diskreten Höhenstrahlungsimpulse (der in die Apparate eingeschleuderten Sekundärelektronen) angeben (vgl. Steinke, loc. cit.), und daß die Meßgenauigkeit des Elektrometers in beiden Fällen wesentlich größer ist. Bei den Beobachtungen mit Kolhörster-Apparaten habe ich stets das Mikroskop mindestens zweimal in einer Zwischenzeit von 5—10 Minuten abgelesen, und die mittlere Differenz dieser beiden unabhängigen Ablesungen ist 0,025 *J*, d. h. in Meeresniveau 0,67 Proz. der Gesamtionisation (3,75 *J*). Hoffmann gibt in *Gerl. Beitr.* **20**, 14, 1928, die entsprechende Genauigkeit seines Elektrometers zu 0,1—0,2 Proz.

Die Ergebnisse der neben Steinkes Appa-

1) Der Unterschied ist wohl am meisten auf Restgangsschwankungen des Kolhörster-Apparats zurückzuführen, wie Herr Steinke bei der Diskussion bemerkte.

raten in Königsberg ausgeführten Messungen sind in Fig. 6 wiedergegeben. Hierbei ist zu bemerken, daß Messungen nur für $0,20$ und 180° Winkelöffnung im Panzer für Rizzos Apparat vorliegen. Die Werte für Steinke's Apparat sind aus Tabelle 2 seiner Arbeit in Zeitschr. f. Phys. 48, 642, 1928, entnommen, wobei die Zahlen mit $0,20 J$ für Restgang und $0,17 J$ für die dann

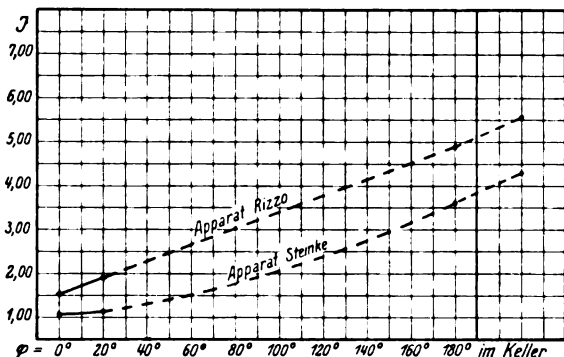


Fig. 6. Vergleichende Messungen der Ionisation im Apparat von Kolhörsterkonstruktion (Rizzo) und von Hoffmannkonstruktion (Steinke) unter denselben äußeren Willküren. Abszisse: Winkelöffnung nach oben im Bleipanzer von sonst 10 cm allseitiger Dicke (vgl. den Text).

bestehende Differenz zwischen $1,29 J$ innerhalb 12 cm Fe und $1,12 J$ innerhalb 10 cm Pb (Zeitschr. f. Phys. 48, 655 und ibid. 64, 49) reduziert sind. Steinke's Kurve ist richtiger in Fig. 7 seiner zitierten Arbeit wiedergegeben und verläuft zwar etwas anders im Bereich von $20-180^\circ$ Winkelöffnung des Panzers; da aber keine Messungen mit Rizzos Apparat hier vorliegen (die wohl dann auch einen ähnlichen Verlauf zeigen würden), habe ich in beiden Fällen die Werte für 20 und 180° nur einfach gestrichelt vereinigt. Die Werte des Kolhörster-Apparats sind stets höher als die entsprechenden Werte des Hoffmann-Apparats, und zwar wird die Differenz größer mit der Mehrinstrahlung, die ja weicher ist. Aus der wachsenden Differenz scheint hervorzugehen, daß der Kolhörster-Apparat mehr auf die weiche Strahlung anspricht.

Die leider erst in den letzten Stunden meiner Anwesenheit in Königsberg und in ungenügender Anzahl ausgeführten Ra-Eichungen gaben kein klares Ergebnis, wie die untenstehende Tabelle zeigt:

Ra + Hülle	Apparat	
	Rizzo	Steinke
Ra + 0 mm Pb:	100 Proz.	100 Proz.
Ra + 3 " "	67 "	77 "
Ra + 6 " "	60 "	62 "
Ra + 9 " "	42 "	54 "

Die Steinke'schen Messungen zeigen sehr schön die durch die Filtrierung hervorgerufene Härtung der Strahlung (in Prozent des vorangehenden Werts: 77, 81 und 87); die Messungen mit Rizzos Apparat geben dagegen kein klares Bild (bzw. 67, 89 und 71). Vielleicht hat die hierbei recht wirksame (später reparierte) Klebung der Fäden dazu beigetragen.

Es wäre sehr wünschenswert, daß ähnliche und ausführlichere Vergleichsmessungen verschiedener Apparaturen die Frage einer eventuell verschiedenen Spektralempfindlichkeit weiter aufklären. Wenn sich herausstellen sollte, daß die Kolhörster-Apparate mehr als die Hoffmann-Apparate in ihrer bisherigen Konstruktion auf den weichen Anteil der Höhenstrahlung ansprechen, wie die hier berichteten, zwar nicht ganz einwandfreien, Messungen andeuten, dann würde damit erklärt sein, warum die Messungen mit den ersterwähnten Apparaten stets prozentuell größere Sternzeitschwankungen gegeben haben. Denn diese Schwankungen liegen wahrscheinlich im weichen Anteil der kosmischen Ultrastrahlung, wie ich in Nature (121, 322, March 3, 1928), zuerst vermutete, und wie die späteren Messungen verschiedener Forscher recht entschieden zeigen.

Den Herren Rizzo, Steinke, Kolhörster und Clay bin ich für freundliches Entgegenkommen und wertvolle Hilfe bei diesen Anschlußmessungen zum größten Dank verpflichtet. Herrn Büttner bin ich für die Leihe des in Abisko benutzten Apparats zu nicht wenigerem Dank verpflichtet.

Zusatz II. Die Messungen der Bodenstrahlung mit dem ungeschützten Apparat direkt auf den Erdboden nahe dem geophysikalischen Observatorium in Abisko gebracht, gaben als Ergebnis: Auf Steinboden $3,48 J$ (8 Werte), neben Baum $2,37 J$ (3 Werte). (Die Ultrastrahlung ist mit Hilfe der Messungen auf Torne Träsk abgezogen.) Die 8 Werte auf Steinboden zeigten eine Schwankung (Dispersion) von $0,21 J$, aber keine darüber hinausretende Variation mit der Jahreszeit. Die Messungen ohne Panzer auf Torne Träsk, wo keine Erdstrahlung vorhanden war, gaben $2,25 \pm 0,05 J$ Ultrastrahlung für 735 mm Hg. Mit Hilfe des oben erwähnten Luftdruckkoeffizienten $0,012 \pm 0,001 J/mm Hg$ läßt sich dann berechnen, daß die Ultrastrahlung bei 714 mm Hg eine Ionisation von $2,50 \pm 0,05 J$ hervorruft. 600 Einzelbeobachtungen im oben offenen Panzer in Abisko gaben als Mittelwert $2,48 \pm 0,004 J$ für 714 mm Hg. Kein Einfluß der Winde auf die Ionisationswerte konnte festgestellt werden. Hieraus schließe ich, daß keine Erdstrahlung die erhaltenen Ionisationswerte im erwähnten Panzer wesentlich gefälscht hat.

BESPRECHUNGEN.

Conrad Matschoss, Das Deutsche Museum. Geschichte—Aufgaben—Ziele. 386 S. 59 Bildnissen und 330 Abb. 2. Aufl. Berlin, München, Oldenburg 1929. VDI-Verlag.

Ein mit 59 Bildnissen und 330 Abbildungen geschmücktes Prachtwerk, dessen wesentlichen Inhalt 33 kurze Abhandlungen über die einzelnen Sammlungen des Deutschen Museums bilden. Unter den zahlreichen berühmten Autoren heben wir hervor: S. Finsterwalder (Luftfahrt), W. v. Dyck (Mathematik), W. Wien (Physik), J. Zenneck (Elektrizität und Telegraphie), A. Schmauß (Meteorologie), R. Willstätter (Chemie), O. Knoblauch (Heizung), C. v. Linde (Kühlung). v. Angerer.

S. Valentiner, Vektoranalysis. (Nr. 354 der Sammlung Götschen.) Kl.-8°. 136 S. m. 13 Fig. 4., wenig veränderte Auflage. Berlin und Leipzig 1929. W. de Gruyter & Co. RM 1.80.

Das bewährte Büchlein gibt eine Einführung in die Vektoranalysis, nach welcher der Physiker gerne greifen wird. Denn es ist leicht verständlich geschrieben, dabei von geringem Umfang und berücksichtigt die Anwendungen, wie die folgende Inhaltsangabe erkennen läßt: I. Teil Rechnungsregeln, II. Teil Anwendungen in einigen physikalischen Gebieten (Sätze aus der Potentialtheorie, Hydrodynamik und Elektrizitätslehre), III. Teil. Lineare Vektorfunktionen, Dyaden, Tensoren. Haupt.

L. Heffter, Nichteuklidische Geometrie der Ebene und des Raumes. Gr.-8°. VIII u. 71 S. mit 14 Fig. Karlsruhe 1929. G. Braun. Geh. RM 4.50.

Das obige Buch bildet den 3. (Schluß-)Band des „Lehrbuches der analytischen Geometrie“ von Heffter und Koehler. Es enthält eine einheitliche, sehr klare und übersichtliche Darstellung der nichteuklidischen Geometrie in Ebene und Raum und zwar vom Cayley-Kleinschen Standpunkt aus. Es entspricht dies den Prinzipien, nach denen das ganze Werk aufgebaut ist, und welche bereits bei der Besprechung des 1. Bandes (*Phys. Zeitschr.* 29 (1928), S. 495) auseinandergesetzt wurden. Die dort hervorgehobenen Vorzüge eignen auch dem vorliegenden 3. Bande. Dem mathematisch weitergehend interessierten Physiker sei das Buch daher nachdrücklich empfohlen. Haupt.

P. J. Richard, La Gamme. Introduction à l'étude de la musique. VII u. 231 S. Paris 1930. Hermann & Co. Fr. 28.—.

Es handelt sich um eine breit und ganz elementar gehaltene Darstellung der verschiedenen Tonsysteme zum Gebrauche für Musikstudierende, bei denen keinerlei mathematische Vorbildung vorausgesetzt werden soll. Wer sich für diesen speziellen Gegenstand näher interessiert, wird trotz der elementaren Behandlungsart an dem Werkchen, das manche interessante Tabelle und Zusammenstellung enthält, nicht vorübergehen. H. Horig.

G. Linck, Ernst Abbe. Jenaer akademische Reden. Heft 10. Gr.-8°. 20 S. mit Bild E. Abbes. Jena 1930. G. Fischer. RM 1.60.

In seiner Gedächtnisrede zu Abbes 25. Todestage schildert der Verf. in ausführlicher Weise — sowohl auf Grund persönlicher Mitteilungen von Freunden und Mitarbeitern Abbes und eigener Erlebnisse, wie auch der Jenaer Universitätsakten — Abbes Lebensgang und vor allem seine Bedeutung für das Zeisswerk, für die Landesuniversität und für die Stadt Jena. Linnemann.

Tagesereignisse.

Der **Verband Deutscher Elektrotechniker e. V.** wird seine XXXV. Jahresversammlung gemeinsam mit der **Vereinigung der Elektrizitätswerke E. V.** in Frankfurt a. M. abhalten, und zwar vom 21.—23. Juni 1931.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Bonn Freiherr Dr. Mark v. Stackelberg für Chemie, an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Egon Lorenz für Physik.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Walther Bothe zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Gießen, die Privatdozenten für angewandte Chemie an der Universität München Dr. Kurt Täufel und Dr. Richard Dietzel zu a. o. Professoren ebenda, der a. o. Professor an der Universität Münster Dr. Robert Fricke zum ord. Professor für anorganische und physikalische Chemie an der Universität Greifswald.

Nobelpreise 1930: Der ord. Professor für Physik an der Universität von Calcutta Sir Chandrasekhar Venkataram Raman für Physik, der ord. Professor für organische Chemie an der Technischen Hochschule München Geh. Regierungsrat Dr. Hans Fischer für Chemie.

Rumford-Medaille der Royal Society, London: Der ord. Professor für Physik an der Universität Leipzig, Dr. Peter Debye.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Manchester Harold Bailly Dixon, der frühere ord. Professor der physiologischen Chemie an der Universität Tübingen Geh. Medizinalrat Dr. Hans Thierfelder.

Gesuche.

Junger Physiker, Dr. phil.

3jährige Assistententätigkeit an Technischer Hochschule, erfahren in Hochvakuum-, Hochspannungstechnik u. Photographie, mit guten mathematischen Kenntnissen sucht für sofort oder später neue Stellung in Hochschule, Industrie oder Verlag

Angebote unter S. H. 33 an den Verlag der Physik. Zeitschr.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von vier bis fünf Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis § 4.20 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 12.20, im Ausland § 2.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Bellagen werden nach Tarif berechnet. Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. P. Debye, Leipzig C 1, Linnéstr. 8, Physikalisches Institut, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 24

Ausgegeben am 15. Dezember 1930

Nr. 820. Printed in Germany

31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

— F. Kirchner, Die spezifische Ladung des Elektrons. S. 1073—1075.

Vorträge und Diskussionen des VI. Deutschen Physikertages in Königsberg, Pr., vom 4.—7. September 1930:

— E. Rupp, Über Anwendungen der Elektroneninterferenzen zur Struktur-analyse. S. 1076—1078.

M. Pirani, Technische Verfahren im Lichte der neuzeitlichen Atom-vorstellung. Atomphysik und Lichterzeugung. S. 1078—1079.

Besprechungen:

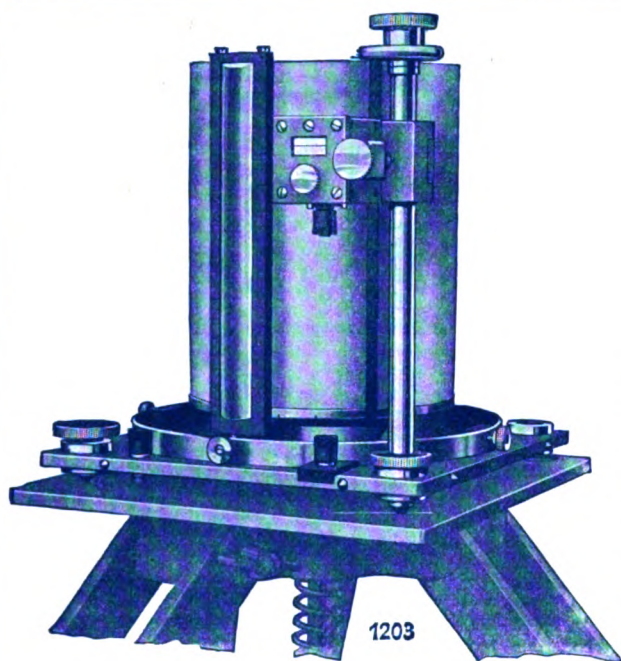
A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. 5. Abdr. S. 1080.

Berichtigung. S. 1080.

Personallen. S. 1080.

Gesuche. S. 1080.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG



ASKANIA-WERKE & Co.
BAMBERGWERK
BERLIN FRIEDENAU
 KAISERALLEE 87 / 88



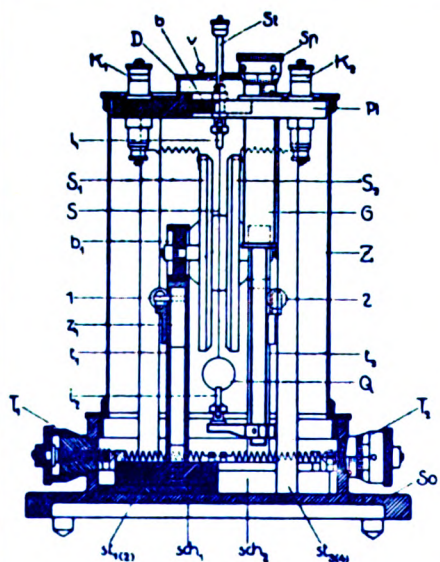
Ein neues Universal- Registriergerät

zur Lichtkurven-Aufzeichnung einer oder mehrerer
horizontalen und vertikalen Drehbewegungen

Das Instrument zeichnet sich durch geringes Gewicht und leichte Handhabung aus. Es kann sowohl horizontal wie auch vertikal aufgestellt werden. Hierdurch ist eine universelle Anwendungsmöglichkeit gegeben bei allen Meßeinrichtungen, wie Galvanometern, Seismographen, magnetischen Meßgeräten u. dgl., deren Drehbewegungen durch aufgesetzte Spiegel zur Übertragung kommen. Die Aufzeichnung erfolgt auf einer durch Präzisions-Uhrwerk getriebenen Trommel. Die Umlaufzeit ist durch Einsetzen von Wechselrädern wahlweise auf $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 6, 12, 18 und 24 Stunden abzustimmen. Die Trommel hat einen Durchmesser von 160 mm und eine Höhe von 200 mm und läßt das Einlegen verschieden breiter Filmstreifen zu.

Beschreibung 7720 und Angebot kostenfrei!

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn MÜNCHEN



Seiten- Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923.
Seite 166—170.

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

INHALT:

Originalmitteilungen:

F. Kirchner, Die spezifische Ladung des Elektrons. S. 1073.

Vorträge und Diskussionen des VI. Deutschen Physikertages in Königsberg, Pr., vom 4.—7. September 1930.

E. Rupp, Über Anwendungen der Elektroneninterferenzen zur Strukturanalyse. S. 1076.

M. Pirani, Technische Verfahren im Lichte der

neuezeitlichen Atomvorstellung; Atomphysik und Lichterzeugung. S. 1078.

Besprechungen:

A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. 5. Abdr. S. 1080.

Berichtigungen. S. 1080.

Personalien. S. 1080.

Gesuche. S. 1080.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die spezifische Ladung des Elektrons¹⁾.

Von F. Kirchner.

Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlelektronen kann man mittels schneller elektrischer Schwingungen sehr genau messen²⁾. Kombiniert man eine solche direkte Geschwindigkeitsmessung noch mit einer genauen Messung der Entladungsspannung, die die Kathodenstrahlen durchlaufen haben, so kann man aus der Energiegleichung bekanntlich unmittelbar die spezifische

Ladung des Elektrons ermitteln zu $e/m = \frac{v^2}{2P}$.

Zu dieser e/m -Bestimmung ist also außer einer Abstandsmessung nur die genaue Kenntnis der Schwingungsfrequenz und der Entladungsspannung erforderlich. Meine früheren Messungen, deren Auswertung eigentlich nur zeigen sollte, „daß die Methode tatsächlich zu Präzisionsmessungen geeignet ist“, wiesen aber noch einige Mängel auf, um deren Beseitigung ich mich inzwischen bemüht habe. Die Frequenz der Schwingung habe ich damals aus ihrer am Lecherdrahtsystem gemessenen Wellenlänge berechnet; dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß es keine dauernde Kontrolle der Schwingungen ermöglicht, sondern ihre Konstanz voraussetzen muß. Ich habe deshalb eine wesentliche Verbesserung der Apparatur dadurch erreicht, daß ich zur Frequenzkontrolle und -messung einen von der Physikalisch-Technischen Reichs-

anstalt geeichten Piezoquarzresonator (nach Giebe und Scheibe) benutzt habe, und zwar in folgender Weise (vgl. Fig. 1): Mit Hilfe des Quarzresonators ($P.Q.$) wurde zunächst die Frequenz eines sehr fein abstimmbaren Normalschwingungskreises (in Fig. 1 links) gleich der Eichfrequenz

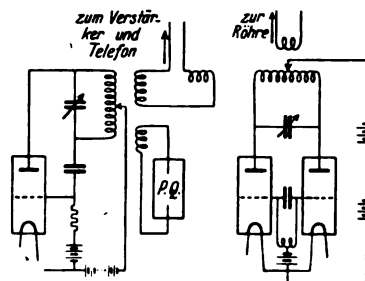


Fig. 1. Schema der Anordnung zur Frequenzkontrolle der Meßschwingung (rechts) mit dem Piezoquarz ($P.Q.$).

$6,1220 \cdot 10^6$ gemacht; dann wurde die dritte Oberschwingung des Normalkreises mit der eigentlichen Meßschwingung (Fig. 1, rechts) bei genügend loser Koppelung überlagert und die Meßschwingung so einreguliert, daß in dem mittels Dreiröhrenverstärkers an den Überlagerungskreis gelegten Telefon ein Schwebungston hörbar wurde. Bei Schwebungsfreiheit ist dann die gesuchte Frequenz der Meßschwingung genau gleich der mit 4 multiplizierten Normalfrequenz des Piezoquarzes; sie kann auf diese Weise während der eigentlichen Geschwindigkeitsmessung dauernd am Telefon kontrolliert werden. Eine zweite wesentliche Verbesserung der experimentellen Anordnung betrifft die Spannungsmessung. Bei den früheren Versuchen habe ich die Gesamtspannung P aus drei mittels Dreh-

1) Ein kurzes Referat über die vorliegende Arbeit ist im „Vortragshandbuch“ der 91. Naturforscher Versammlung (Königsberg, 4.—11. 9. 30) erschienen.

2) F. Kirchner, Physik. Zeitschr. 30, 773, 1929; die bei diesen Messungen benutzte Methode wurde schon 1924 (Physik. Zeitschr. 25, 302, 1924) vom Verfasser ausgearbeitet.

spul-Zeigervoltmeter gemessenen Teilspannungen ermittelt. Um die damit verbundene Unsicherheit zu vermeiden, habe ich bei den neuen Messungen die gesuchte Spannung nach dem Kompensationsverfahren direkt durch Vergleich mit einer Batterie von 5 Normalelementen bestimmt. Der dabei benutzte, im Institut auf 5 weite Glasröhren gewickelte Manganinwiderstand hatte unmittelbar nach der Messung $93042,55 \Omega$; sein Temperaturkoeffizient ist in dem benutzten Bereich so gering ($< 1 \cdot 10^{-5}$), daß er praktisch überhaupt keine Rolle spielt. Die Normalelemente wurden ebenfalls im Institut aus Chemikalien der Firma de Haën zusammengesetzt und mit geeichten Normalelementen verglichen (ihre tatsächliche Spannung lag bei 20°C zwischen $1,0184$ und $1,0185$ int. Volt); die zur Kompensation benutzte Batterie konnte außerdem zur Kontrolle mit einer gleichartigen Batterie von fünf nicht benutzten Elementen verglichen werden, wobei sich Differenzen der Spannung von höchstens $\frac{1}{100}$ Promille ergaben.

Die Messung geht jetzt folgendermaßen vor sich: Am Entladungsrohr wird mittels eines Potentiometers diejenige Kathodenstrahlgeschwindigkeit eingestellt, die zu der Schwingungsdauer der Meßschwingung paßt; die Spannungsmessung läuft dann einfach auf die Ermittlung desjenigen Widerstandes hinaus (Präzisionsrheostat), an dem der Spannungsabfall gerade durch die Spannung der Normalelemente kompensiert wird. (Der Präzisionsrheostat liegt natürlich in Serie zu dem oben erwähnten hochohmigen Widerstand.) Die direkte Ermittlung des fraglichen Widerstandes zu jeder Einzelmessung stieß auf Schwierigkeiten wegen der mangelnden Spannungskonstanz der benutzten Hochspannungsbatterie. Ich habe es deshalb vorgezogen, bei festgehaltenem Kompensationswiderstand jeweils eine größere Zahl von Einzelmessungen durchzuführen, wobei jedesmal nur das Vorzeichen des Galvanometerausschlags notiert wurde²⁾. (Nur so ließ sich der Momentanwert der Spannung zur Messung exakt ausnutzen!) Der gesuchte Wert des Kompensationswiderstandes ist dann derjenige, bei dem die Galvanometer-

ausschläge nach beiden Seiten gleich häufig sind. Um diesen Widerstandswert zu ermitteln, wurde das Häufigkeitsverhältnis der Galvanometerausschläge für eine Reihe von um $0,1 - 0,3 \Omega$ verschiedenen Werten des Kompensationswiderstandes durch eine größere Zahl von Einzelmessungen ermittelt. Das Resultat ist in Fig. 2

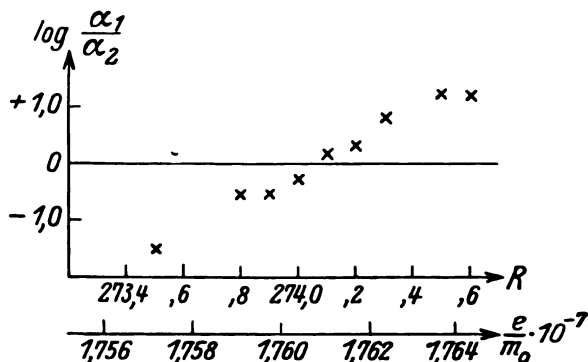


Fig. 2. Auswertungsergebnis von 1200 Einzelmessungen bei parallelen Kondensatorzuleitungen.

dargestellt. Als Ordinate ist dabei nicht das Häufigkeitsverhältnis selbst, sondern sein Logarithmus aufgetragen; durch die Meßwerte läßt sich dann mit einiger Annäherung eine Gerade legen, deren Schnitt mit der Abszissenachse

$\log \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 0$, den gesuchten Widerstandswert liefert. Da das Häufigkeitsverhältnis unmittelbar gleich dem Verhältnis der entsprechenden Flächenanteile der Fehlerkurve ist, liefert die Neigung der Geraden auch ein direktes Maß für die Ablesegenauigkeit. Nach Vertauschung der Zuleitungsdrähte der Schwingung zu einem der beiden Kondensatoren ergab sich das in Fig. 3 dargestellte Meßresultat; der gesuchte Widerstandswert liegt fast an derselben Stelle wie in Fig. 2, die Genauigkeit seiner Festlegung ist aber wegen schlechterer Beobachtungsbedingungen merklich geringer geworden.

Der gesuchte Widerstandswert ergab sich aus der ersten Meßreihe zu $274,07$, aus der zweiten zu $273,90$. Zur endgültigen Berechnung von $\frac{e}{m_0}$ ist

schließlich noch die Kenntnis des hochohmigen Widerstands, der Spannung der Normalelemente und der Frequenz des Quarzresonators notwendig; alle diese Größen sind so genau bekannt, daß die Summe ihrer Fehler sicher nicht $0,2$ Promille übersteigt. Eine noch nicht eliminierte Fehlerquelle bildet aber das Kontaktpotential zwischen Glühfaden und Beobachtungsraum. Zur Ausschaltung dieser Fehlerquelle habe ich in den Beobachtungsraum eine Hilfsglühkathode eingebaut, um in Heliumgas durch einen Franck-

1) Auf Einzelheiten der Ausmessung, bei der uns Herr Prof. K. T. Fischer in liebenswürdiger Weise mit Apparaten und seiner Erfahrung unterstützt hat, kann ich an dieser Stelle nicht eingehen.

2) Es sei schon hier betont, daß bei diesen Messungen, bei denen es ja gerade auf die äußerst erreichbare objektive Genauigkeit ankommt, selbstverständlich sorgfältige Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung subjektiver Meßfehler getroffen wurden. Sie bestanden darin, daß die verschiedenen Ablesungen und Änderungen an der Apparatur stets getrennt von drei völlig unabhängigen Beobachtern, von denen sich der eine in einem getrennten Raum aufhielt, durchgeführt wurden.

Hertz-Versuch die spektroskopisch genau bekannte Ionisationsspannung zur Eichung der „äußeren“ Spannungsmessung zu benutzen; diese Versuche haben aber bis jetzt noch nicht zu einem endgültigen Resultat geführt. Ich muß deshalb vorläufig diese Fehlerquelle noch mit ihrem physikalisch maximal möglichen Wert, d. h. wohl

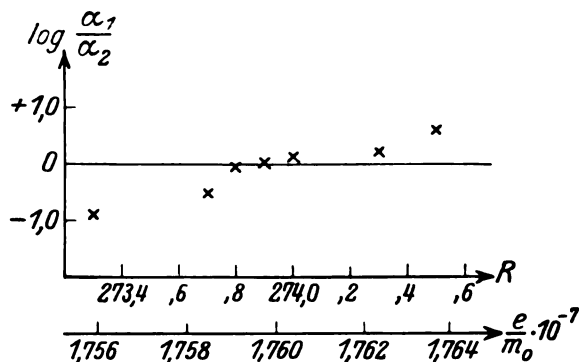


Fig. 3. Auswertungsergebnis von 246 Einzelmessungen bei gekreuzten Kondensatorzuleitungen.

mit ca. 1,5 Volt, in Rechnung setzen. Schließlich bringe ich noch wegen des nicht exakt geradlinigen Strahlweges an diesem eine Korrektur von 0,1 Promille an und erhalte so als vorläufiges Endresultat bei Addition sämtlicher Fehlergrößen:

$$\frac{e}{m_0} = 1,7602 \pm 0,0025 \text{ el. m. E.}$$

Dieser Wert weicht nun erheblich von dem genauesten bisher an Kathodenstrahlen gemessenen Wert $1,7689 \pm 0,002$ von F. Wolf¹⁾ ab; er ist dagegen in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem aus der Violettverschiebung der He-Linien gegenüber den entsprechenden H-Linien spektroskopisch ermittelten Wert $\frac{e}{m_0} = 1,7606 \cdot 10^7$ von Houston²⁾.

Bei der Herstellung der Normalelemente und besonders beim Einbau des Quarzresonators in die zwar prinzipiell einfache, aber bei den jetzigen Genauigkeitsansprüchen doch ziemlich umfangreiche Apparatur hat mir Herr H. Bauer sehr wirksam geholfen; ich möchte ihm dafür auch an dieser Stelle bestens danken. Bei den Ablesungen hat uns noch Herr H. Raether unterstützt.

1) F. Wolf, Ann. d. Phys. **83**, 849, 1927.

2) W. V. Houston, Phys. Rev. **30**, 608, 1927.

Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur wird demnächst an anderer Stelle erscheinen; inzwischen hoffe ich den Fehler im Endergebnis noch weiter herunterzudrücken.

Die Messungen, deren Resultat oben mitgeteilt wurde, waren bereits im Juli d. J. abgeschlossen. Die Veröffentlichung des Resultats habe ich aus den folgenden Gründen hinausgeschoben: einmal hoffte ich durch eine briefliche Auseinandersetzung mit Herrn H. Busch in Darmstadt, dem ich auch an dieser Stelle für die wertvolle Diskussion herzlich danken möchte, eine zwar nicht zwingende, aber doch mögliche Erklärung für die merkwürdige Diskrepanz gegenüber den Messungen von F. Wolf zu finden¹⁾; andererseits hatte ich den Wunsch, die Genauigkeit meiner Messungen zunächst noch weiter zu steigern. Inzwischen scheint aber gerade die Diskrepanz gegenüber den Messungen von F. Wolf durch die kürzlich von Leigh Page²⁾ durchgeführte wellenmechanische Berechnung der magnetischen Ablenkung ein völlig neues Gesicht bekommen zu haben. Diese Rechnung liefert nämlich für die Wolfschen Messungen eine Korrekturengröße, die die Diskrepanz anscheinend zu erklären vermag.

1) Ich vermutete, daß bei den Versuchen von F. Wolf infolge nicht ausreichender Kühlung (Kältemischung aus Kochsalz und Eis!) Geschwindigkeitsverluste durch Dampfreste aufgetreten wären, die ein um 0,5 Proz. zu großes e/m vorgetäuscht haben würden; Herr Busch hat dem aber entgegeng gehalten, daß sich in diesem Falle bei den Wolfschen Messungen eine Spannungsabhängigkeit des Endresultats hätte bemerkbar machen müssen, — was aber durchaus nicht der Fall war.

2) Leigh Page, Phys. Rev. **36**, 444, August 1930. Anmerkung bei der Korrektur (8. Okt.): Die Theorie von L. Page wird von den Herren Morse und Sauter im hiesigen Institut weiter ausgearbeitet.

Inzwischen ist eine neue e/m -Bestimmung von Perry und Chaffee (Phys. Rev. **36**, 904, Sept. 1930) erschienen. Diese Autoren haben ebenfalls die von mir ausgearbeitete Geschwindigkeitsmeßmethode benutzt (allerdings unter Verwendung von zwei angeblich notwendigen, zur Konzentration des Strahls dienenden Magnetspulen, was dem eigentlichen Prinzip dieser Methode zuwiderläuft!) und gleichfalls Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Wert erhalten; die angegebene Meßgenauigkeit scheint mir allerdings überschätzt zu sein.

München, Inst. f. theor. Physik, 19. September 1930.

(Eingegangen 24. September 1930.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VI. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN KÖNIGS- BERG, PR., VOM 4.—7. SEPTEMBER 1930.

E. Rupp (Berlin), Über Anwendungen der Elektroneninterferenzen zur Strukturanalyse. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

A. Versuche mit schnellen Elektronen.

Die Interferenzen mit schnellen Elektronen (5—80 kV) ergänzen und erweitern die Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen. Die geometrische Lage der Interferenzen stimmt vollkommen überein mit der mit Röntgenstrahlen gefundenen, wenn man die Voltgeschwindigkeit V der Elektronen entsprechend der de Broglieschen Gleichung $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$ Å auf die Wellenlänge λ umrechnet. Nur in vereinzelten Fällen scheinen Interferenzen aufzutreten, die für Röntgenstrahlen ausgelöscht sind¹⁾. Deutliche Abweichungen gegenüber Röntgenstrahlen findet man erst, wenn man die Intensitäten der Interferenzen ausmisst. Hier wird der Atomformfaktor durch die Streuung der Elektronen am Atomkern wesentlich mitbestimmt, während für die Intensität der Röntgenstrahlinterferenzen die Elektronen der Atomhülle praktisch allein von Einfluß sind.

Abgesehen von den Versuchen von Ponte²⁾ sind bisher fast alle Untersuchungen mit schnellen Elektronen nach der Methode des Durchganges durch dünne Folien gemacht worden. Es ist möglich, daß die Intensität der Interferenzen hierbei durch die Foliendicke beeinflußt wird; so scheint auch das Auflösungsvermögen beim Elektronendurchgang durch Glimmer von der Foliendicke abhängig zu sein³⁾. Das Auftreten ausgelöschter Interferenzen weist ferner darauf hin, daß die Flächenhäufigkeitszahl ρ , die zusammen mit dem Atomformfaktor F^2 die Intensität I der Reflexion bestimmt, für Elektronen von Null verschieden sein kann in Fällen, wo sie für Röntgenstrahlen streng Null ist. Beide Umstände dürfen bei neuen Intensitätsmessungen der Elektroneninterferenzen nicht vernachlässigt werden.

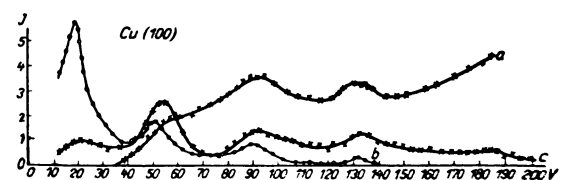
Die Methode des Elektronendurchgangs verlangt viel Vorarbeit zur Herstellung geeigneter dünner Folien. G. P. Thomson⁴⁾ hat in letzter Zeit eine neue Methode angegeben, die sich für praktische Zwecke besonders gut eignet und von

den Nachteilen der Durchschießungsmethode frei ist. Er läßt einen Elektronenstrahl an der zu untersuchenden Fläche streifend reflektieren und photographiert die entstehenden Interferenzen. Die Methode hat er in verschiedenen Fällen zu Oberflächenuntersuchungen angewendet. Hier sei nur seine Untersuchung der passiven Schicht auf Eisen erwähnt. An einer in Salpetersäure passivierten Oberfläche findet er einmal Beugungsringe von Fe_2O_3 ; er glaubt aber, daß in diesem Versuch die passive Schicht zerstört war. Bei einem anderen Versuch, wobei nach seiner Ansicht die passive Schicht erhalten blieb, findet er keine neuen Interferenzen, sondern nur ein Verwaschenwerden der Eisenbeugungsringe. Daraus schließt er, daß die passive Schicht auf Eisen so dünn ist, daß sie sich selbst der empfindlichen Sonde schneller Kathodenstrahlen entzieht.

B. Versuche mit „langsamen“ Elektronen.

Nun dringen die von Thomson verwendeten Elektronen (etwa 30 kV) bis zu 1000 Netzebenen tief in den Versuchskristall ein. Eine Oberflächenschicht von wenigen Netzebenen wird sich daher der Feststellung entziehen. Es erscheint aussichtsreich, an Stelle der schnellen Kathodenstrahlen Elektronen von einigen 100 Volt zu verwenden, die nur wenige Netzebenen tief, sagen wir bis zu 10, in den Kristall eindringen.

Diese Versuche sind wesentlich schwieriger in der Durchführung als die oben erwähnten. Dringend erforderlich ist bestes Hochvakuum und Ausheizen aller Metallteile. Aber selbst



Reflexion an Cu (100) bei verschiedenen Graden der Oberflächenreinheit.

- a) Erhitzt auf beginnende Rotglut $\frac{1}{2}$ St.
- b) Erhitzt auf helle Rotglut etwa 2 St.
- c) Erhitzt auf helle Rotglut und mit Elektronen beschossen.

dann ist man noch nicht frei von Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit. So ist eine Intensitätsmessung bei langsamen Elektronen bisher noch nicht möglich gewesen. Wohl aber lassen sich die Beugungsmaxima in ihrer Voltlage sehr gut reproduzieren. In Fig. 1 sind die Beu-

1) F. Kirchner, Physik. Zeitschr. **31**, 772, 1930.
2) M. Ponte, Ann. de physique **13**, 395, 1930.
3) E. Rupp, Naturwissenschaften **17**, 875, 1929.
4) G. P. Thomson, Roy. Soc. **128**, 649, 1930.

gungsmaxima an (100) Cu dargestellt bei einem Einfallswinkel $\vartheta = 60^\circ$, wie sie bei verschiedener Oberflächenbehandlung gefunden werden. Wird der Kristall bei 400°C erhitzt, so treten die Maxima der Fig. 1 a auf. Erhitzt man längere Zeit bei 850°C (Fig. 1 b), so werden die Maxima deutlicher; bei kleinen Voltgeschwindigkeiten kommt noch ein neues hinzu. Erhitzt man nochmals bei 850°C und beschießt die Oberfläche mit Elektronen von etwa 10 kV bei 1–3 mA, so gehen einige Maxima in ihrer Intensität wieder zurück (Fig. 1 c). Es läßt sich zeigen, daß diese Maxima gerade halben Ordnungszahlen der reflektierenden Ebenen zukommen. In allen drei Kurven der Fig. 1 erkennt man, daß die Lage der Beugungszacken innerhalb $\pm 3 \text{ V}$ erhalten bleibt, obwohl ihre Intensität sich bedeutend ändert.

Die Strukturuntersuchungen mit langsamen Elektronen wurden bisher meistens mit der Methode des festen Winkels durchgeführt. Die Methode ist in der Untersuchung von W. Boas und dem Verfasser ausführlich beschrieben¹⁾. Die Einfallswinkel betrugen meistens $10, 30, 60$ und 75° . Das Präparat wurde nacheinander in Versuchsröhren mit diesen Einfallswinkeln eingebracht.

Bisher wurden untersucht:

1. Gasadsorption an Metallen,
2. Oberflächenschichten auf Metallen,
3. Oberflächenverbindungen.

1. Die Versuche zur Gasadsorption erstrecken sich im wesentlichen auf die Einlagerung von Wasserstoff in Metalle²⁾. An reinen Metallen findet man Beugungsmaxima, die mit Hilfe der Interferenzgleichungen zusammen mit einem Brechungsindex beschrieben werden können. Der Brechungsindex läßt sich auf ein inneres Potential zurückführen, das für Metalle in der Größe von $10\text{--}20 \text{ V}$ liegt. Die Methode des festen Winkels erlaubt nur den Mittelwert dieses Potentials zu messen. Reelle Schwankungen, etwa im Sinne einer anomalen Dispersion, können nicht festgestellt werden, da Maxima, die sich mit dem mittleren Potential nicht erklären lassen, als nicht indizierbar angeführt werden müssen. Solche Maxima sind manchmal beobachtet worden.

Wirkt Wasserstoff auf die Metalloberfläche ein, so werden neue Maxima gefunden, die durch halbe Ordnungszahlen beschrieben werden können. Diese halbzahligen Maxima unterscheiden sich grundsätzlich von den ganzzahligen, da sie durch starkes Erhitzen des

Präparates zum Verschwinden gebracht werden. Eine befriedigende Erklärung der halbzahligen Maxima ist noch nicht gefunden.

2. Bei Untersuchung der passiven Schicht auf Eisen¹⁾ wurden fünf Maxima neu gefunden. Es entstand die Frage, ob diesen Maxima ein bestimmter Gitterabstand zugeordnet werden kann. Unter Zugrundelegung des inneren Potentials des Eisens von $13,5 \text{ V}$ gelang es, einen konstanten Gitterabstand von $3,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$ zu berechnen, wobei die Maxima mit aufeinanderfolgenden ganzen und halben Ordnungszahlen belegt wurden. Mittels der Braggschen Gleichung allein, also ohne inneres Potential, war es nicht möglich, einen konstanten Abstand zu finden. Gegen die Art und Weise dieser Zuordnung kann man Bedenken haben.

Es war daher erforderlich, nach anderen Fällen zu suchen, auf die sich das gleiche Berechnungsverfahren anwenden ließe. In einer Untersuchung von Boas und dem Verfasser über die Sauerstoffbedeckung auf Wolfram wurde nun tatsächlich ein ganz analoger Fall nachgewiesen. Nach der Sauerstoffbedeckung treten neun Maxima auf, die alle ein und demselben Gitterabstand von $4,45 \pm 0,15 \text{ \AA}$ zugeordnet werden können, wenn man hier, wie oben für passives Eisen, das innere Potential des Wolframs ($10,5 \text{ V}$) der Rechnung zugrunde legt. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß alle gefundenen Maxima durch Zufall auf einen einzigen Gitterabstand führen, wobei noch hinzu kommt, daß alle ganzen und halben Ordnungszahlen von $n = 4$ bis 7 durch die Maxima besetzt werden²⁾.

In einer weiteren Untersuchung soll die Sauerstoffbedeckung auf Chrom behandelt werden, die mit den Schichten auf Eisen und Wolfram eng verwandt ist und außerdem für die Frage des nichtrostenden Stahles Bedeutung verspricht.

3. In der Untersuchung von W. Kluge und dem Verfasser³⁾ an hydriertem Kalium wird der Fall einer Oberflächenverbindung behandelt.

Diskussion.

Herr Bethe (München): Herr Rupp hat uns soeben eine Methode für die Beobachtung von Elektronen-Interferenzen beschrieben, welche die Drehung von Apparateilen im Vakuum vermeidet. Leider fällt dabei die Möglichkeit der Beobachtung bei kontinuierlich variiertem Einfallswinkel fort, was die Indizierung der Interferenz-

1) E. Rupp u. E. Schmid, Naturw. **18**, 459, 1930.

2) Die ausführliche Beschreibung und Diskussion der Versuche siehe bei W. Boas und dem Verfasser a. a. O.

3) W. Kluge u. E. Rupp, Physik. Zeitschr. (im Druck).

1) W. Boas u. E. Rupp, Ann. d. Phys. (im Druck).

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. **5**, 453, 1930.

maxima stark erschwert. Die Indizierung geschieht nun unter Benutzung der Fiktion, daß das innere Gitterpotential eine Konstante für alle Reflexe sein soll. Dies scheint aber nach den sehr zweckmäßigen Experimenten von Davisson und Germer durchaus nicht der Fall zu sein, und auch die Theorie von Morse läßt erwarten, daß das aus dem Brechungsindex gefolgerte Gitterpotential von Reflex zu Reflex Schwankungen von der Größenordnung seines eigenen Wertes ausführt. Dazu kommt, daß die so gewonnene Indizierung zu halbzahligem Reflexionsindex führt, die in Widerspruch mit der Interferenztheorie stehen. Der Widerspruch wird auch durch den ersten von Herrn v. Laue gegebenen und heute von Herrn Rupp zitierten Erklärungsversuch nicht beseitigt, der auf die Analogie mit der optischen Interferenz an der planparallelen Platte hinweist. Denn bei den halbzahligem Interferenzmaxima streuen zwei aufeinanderfolgende Netzebenen des Kristalls in entgegengesetzter Phase, man müßte also zwischen je zwei Netzebenen eine Trennungsfläche annehmen, an der ein Phasensprung der Elektronenwelle um π stattfindet. Selbst wenn das denkbar wäre, würden dadurch wieder die ganzzahligen Interferenzen unerklärbar. Ganz gewiß kann man aus dem Auftreten halbzahlgiger Interferenzen nicht auf die Größe der Kristallite schließen, wie Herr Rupp das heute andeutete. Aber auch die zweite, bei den Leipziger Vorträgen im Juni von Herrn v. Laue gegebene Erklärung scheint mir nicht recht befriedigend, welche die halbzahlgigen Maxima auf eine Auszeichnung der obersten zwei Netzebenen vor den tieferen zurückführt (Gasbeladung usw.). Die Maxima müßten dann nämlich eine Breite von der Größenordnung des Abstandes aufeinanderfolgender Reflexe besitzen. Daß die halbzahlgigen Maxima wesentlich unschärfer sind als die ganzzahligen, läßt sich nun allenfalls noch an den heute vorgeführten Aufnahmen an gasbeladenen Metallen erkennen, aber gewiß nicht bei den Aufnahmen an Ionenkristallen von Herrn Rupp. Es scheint mir, daß das Auftreten „halbzahlgiger Maxima“ von so starken Abweichungen der Bewegung langsamer Elektronen von der einfachen wellenkinematischen Theorie Zeugnis gibt, daß die Annahme eines konstanten Gitterpotentials, welche als Ausgangspunkt der Auswertung dient, nicht haltbar ist.

Noch mehr möchte ich mich gegen den Versuch an Herrn Rupp wenden, den Oberflächenschichten bei passiviertem Eisen usw. das gleiche innere Potential zuzuschreiben wie dem Grundmaterial, also dem Eisen selbst. Es ist zwar möglich, daß sich an der Trennungsfläche zweier Substanzen mit gleicher Gitterkonstante das Potential ändert, daß aber an einer Trennungsfläche,

die sogar durch eine Änderung der Gitterkonstante ausgezeichnet ist, das Potential ungeändert bleiben soll, ist nahezu unmöglich. Das einzige, was man sagen kann, ist wohl, daß die Elektroneninterferenzen an passiviertem Eisen anders aussehen als an gewöhnlichem. Ich möchte überhaupt die Resultate von Herrn Rupp als Materialsammlung angesehen wissen, zu deren theoretischer Deutung unsere Kenntnisse heute noch nicht ausreichen.

M. Pirani (Berlin), Technische Verfahren im Lichte der neuzeitlichen Atomvorstellung; Atomphysik und Lichterzeugung.

Das Ideal einer Lichtquelle ist eine Vorrichtung, in welcher elektrische Energie restlos in Strahlung von den Wellenlängen 4000—7000 ÅE und von der spektralen Verteilung des Sonnenlichtes umgesetzt wird. Eine solche Lichtquelle hätte nicht die höchstmögliche Lichtausbeute. Mit Rücksicht auf die Eigenschaften des menschlichen Auges ist diese bei einer Wellenlänge von 5500 ÅE vorhanden, wo das Empfindlichkeitsmaximum des Auges liegt.

Für die Lichterzeugung durch elektrische Entladung in verdünnten Gasen und Dämpfen haben sich schon in früherer Zeit nach systematischen Untersuchungen als technisch brauchbar erwiesen: H_2 , N_2 , CO_2 , Ar , Ne , He und Hg . Hiervon finden Ne und Hg wegen guter Lichtausbeute die weitaus größte Verwendung, bei bescheideneren Ansprüchen kommen auch N_2 und He in Betracht. In neuester Zeit sind Natrium und Kadmium dazugekommen.

Die Lichtausbeute hängt von den Dimensionen der Entladungsröhren und den Betriebsbedingungen ab. Optimale Verhältnisse liegen vor bei Drucken von ca. 2 mm Hg und Stromdichten von 1—2 Amp./cm² in Röhren von 20—30 mm Durchmesser. Betrieb bei geringen Spannungen (ca. 100 Volt) und großen Stromstärken (bis 100 Amp.) wurde möglich durch Verwendung von heißen, glühelektrisch emittierenden Oxydelektroden, durch die der Kathodenfall unterdrückt wird. Fremdheizung dieser Elektroden ist nur beim Zünden der Entladung nötig, die mit Hilfe einer Außenelektrode und hochfrequenter Wechselspannung in Gang gebracht wird; im Betrieb besorgt der Anodenfall die Heizung.

Bei Gasgemischen oder Gemischen zwischen Gasen und Dämpfen ist an der Lichtausstrahlung meistens nur eine Komponente beteiligt, auch wenn deren Partialdruck nur 1—10 Proz. des Gesamtdruckes ausmacht. Eine Röhre, die z. B. Ne und Hg enthält, emittiert nur die Hg -Linien.

Die Erklärung für diese Erscheinung liegt in der verschiedenen Größe der Anregungsspannung, die für *Ne* 16,6 Volt, für *Hg* nur 4,7 Volt beträgt. Die Leuchterregung findet durch unelastischen Zusammenstoß der Gasatome mit Elektronen statt, welche die zur Anregung nötige Energie beim Durchlaufen des elektrischen Feldes der Entladung erhalten. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron eine sehr viel größere kinetische Energie als der kleinsten Anregungsspannung des Gasgemisches entspricht, ansammelt, ist sehr gering, daher sind praktisch keine Neonlinien vorhanden. Infolgedessen kann man sie erst bei einer um mehrere Größenordnungen höheren Belichtungszeit neben den *Hg*-Linien photographisch feststellen.

Die physikalischen Vorgänge in der Gasentladung werden an zwei verhältnismäßig übersichtlichen Beispielen erörtert, nämlich der Entladung in reinem Neon und in einem Gemisch von Argon und Natrium.

Mit Rücksicht auf die spektrale Verteilung und die Augenempfindlichkeit beträgt bei Neon die größte, theoretisch mögliche Ausbeute 160 Lumen pro Watt. Praktisch werden aber in der positiven Säule nur 25–35 Lm/W erreicht, also etwa 15–20 Proz. Ausbeute. Betrachtet man das Termschema des Neons, so könnte man vermuten, daß die restlichen 80–85 Proz. der zugeführten Energie zur Emission der Resonanzlinien aufgebraucht werden, deren Wellenlänge etwa 740 ÅE beträgt. Diese Strahlung würde in der Glaswand der Entladungsröhre absorbiert werden und zu deren Heizung dienen. Durch Temperaturmessungen in der positiven Säule, bei denen sich in der Achse des Rohres eine höhere Temperatur ergab als an der Wand, hat aber Sommermeyer festgestellt, daß etwa 70 Proz. der Energie der Elektronen im Gase durch elastische Zusammenstöße mit den Gasatomen in Wärme umgesetzt werden; wesentliche Mengen von Resonanzstrahlung, die von der Glaswand absorbiert und diese daher erhitzen würden, können also nicht vorhanden sein. Vielmehr ist der Mechanismus der Entladung wie bei einem Gasgemisch. Die eine Komponente, das Grundgas, sind die im Grundzustand befindlichen Neon-Atome; die andere Komponente, welche das Leuchten besorgt, sind metastabile Neon-Atome, die sich abwechselnd in den Zuständen $2s$ und $2p$ befinden. Der Anregung aus dem $2s$ -Zustand entspricht eine Spannung von ca. 2 Volt. Die Rohrwand wird also hauptsächlich durch Wärmeleitung des Gases geheizt. In geringerem Maße kommen dafür Rekombinationen an der Wand in Frage.

In der Energiebilanz der Gasentladung spielen also die elastischen Zusammenstöße der Elek-

tronen mit den Gasatomen eine ausschlaggebende Rolle (G. Hertz, K. Sommermeyer), von diesem Vorgang hängt der Wirkungsgrad der Lichterzeugung im wesentlichen ab. Die bei einem elastischen Zusammenstoß von einem Elektron abgegebene Energie ist allerdings sehr klein (bei *He* etwa $3 \cdot 10^{-2}$ Proz.), dafür ist aber die Zahl der Zusammenstöße sehr groß (mehrere 1000 pro Zentimeter Weg). Der Energieverlust pro Stoß ist um so kleiner, je schwerer das Gasatom ist. Eine günstige Wirkung der elastischen Stöße besteht darin, daß durch sie die Elektronen zu großen Umwegen gezwungen und dadurch an der Erreichung unnötig großer kinetischer Energien gehindert werden. Aus diesem Grunde leuchtet bei Gasgemischen das Grundgas mit der höheren Anregungsspannung nicht.

Ein zweiter interessanter Fall ist die Entladung in einem Gemisch von Argon und Natrium. Der *Ar*-Druck beträgt 2–3 mm, der des *Na* nur 0,1 mm bei einer Rohrtemperatur von etwa 350° C. Das Argon-Grundgas ist für die Einleitung der Entladung wichtig und, wie bereits ausgeführt wurde, wegen der günstigen Wirkung der elastischen Zusammenstöße mit den Elektronen notwendig. Das Licht stammt vom *Na*-Dampf, und zwar besteht die sichtbare Strahlung praktisch nur aus der Resonanzlinie. Bei der Farbe dieser Lichtquelle entspricht eine Ausbeute von 532 Lumen pro Watt einer vollkommenen Umsetzung der elektrischen Energie in Licht. Da aber im Ultrarot ($\lambda = 8000 - 11\,000$ ÅE) noch drei Linien sind, deren Gesamtintensität etwa gleich der der Resonanzlinie anzusetzen ist, so ist der größte, theoretisch mögliche Wert etwa 260 Lm/W. Erreicht wurden bisher 50 Lm/W, also rund 20 Proz. vom theoretischen Wert. Bei diesem Ergebnis muß berücksichtigt werden, daß ein großer Teil der elektrischen Energie zur Erwärmung des Rohres auf 350° C und zur Heizung der Elektroden verwendet wird.

Mit einer Natriumröhre konnte unter besonderen, technisch nicht realisierbaren Versuchsbedingungen eine nahezu verlustlose Umsetzung elektrischer Energie in Licht erreicht werden. Als Grundgas wurde das wegen seiner großen Masse günstige Krypton genommen, das Rohr und die Elektroden wurden durch eine unabhängige Energiequelle geheizt. Es wurde eine Lichtausbeute von 370 Lm/W erreicht, also mehr als der oben angegebene Wert von 260 Lm/W, bei welchem eine ultrarote Strahlung von der Intensität der gelben *Na*-Linie angenommen wurde. Anscheinend war in diesem Falle die ultrarote Emission weniger stark. Ob und wie weit sich dieses physikalische Experiment in die Technik übersetzen läßt, ist nicht vorauszusehen.

Von den nachstehenden Vorträgen sind keine Manuskripte eingegangen, da sie teils bereits an anderer Stelle abgedruckt sind teils ausführlicher erscheinen werden:

H. Bethe (München), Elektronenstoß. (Ann. d. Phys. (5), 5, 325, 1930.)

Schur (München), Richtungsverteilung der Photoelektronen. (Ann. d. Phys. (5), 4, 409, 1930.)

W. Kluge und E. Rupp (Berlin), Photoelektrischer Effekt und Elektronenbeugung an hydriertem Kalium. (Erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.)

Kesselring, Schaltvorgänge. (Zeitschr. f. tech. Phys.)

Jacobs (Berlin), Entwicklung eines Thermostaten für Kristallerregung und seine Anwendung im Gleichwellen-Rundfunk. (C. Lorenz-Festschrift.)

M. Knoll (Berlin), Photographische Aufnahmetechnik beim Kathodenstrahl-Oszillographen. (Zeitschr. f. tech. Phys.)

F. Dardin und K. Nesselmann (Berlin), Über einige thermische Eigenschaften von Toluol.

BESPRECHUNGEN.

A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. 80. 64 S. 5., unveränderter Abdruck. Leipzig 1929. J. A. Barth. RM 3.—.

Die grundlegende Abhandlung Einsteins, die Darstellung des Invariantenkalküls und ihre Anwendung auf die Gravitationserscheinungen, diese „Principia philosophiae naturalis“ einer neuen Epoche der Physik, erscheint hier in Buchform, als Sonderdruck aus den „Annalen der Physik“, Bd. 49, 1916. Alle Freunde der Naturwissenschaften, die Interesse an der Entwicklung der theoretischen Physik haben, werden gern die Gelegenheit benützen, ihre Bibliothek neben den vielen Darstellungen der Relativitätstheorie aus zweiter und dritter Hand durch die klassische Originalarbeit selbst zu bereichern.

Lanczos.

Berichtigung

zur Arbeit von E. J. M. Honigmann, „Ein neuer Hauptsatz für reale Gase und Dämpfe“, Physik. Zeitschr. 31, 1064, 1930. Auf S. 1064, 1. Spalte, 6. und 5. Zeile von unten soll es heißen:

$$\frac{n-1}{An} \cdot dJ \text{ statt } \frac{An}{n-1} dJ \quad \text{und}$$

$$\frac{n-1}{A} \cdot dU \text{ statt } \frac{A}{n-1} dU.$$

Zu der Arbeit von M. Lewitsky, „Die Wirkung der langwelligen Strahlung des Funkens auf die photographische Schicht“, Physik. Zeitschr. 31, 769, 1930. Durch ein Versehen sind Figur 4 und 6 auf Tafel XXI falsch eingesetzt, und zwar muß bei Fig. 4 links und rechts vertauscht werden, während Fig. 6 auf dem Kopfe steht.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. K. Herrmann für Theoretische Physik, insbesondere für Kristallphysik und Strukturlehre.

Ernannt: Der Oberingenieur der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin Dr. Hans Piloty zum ord. Professor der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule München.

Abgelehnte Berufung: Der Professor für Markscheidekunde und Geodäsie an der Bergakademie Freiberg Dr. E. Wandhoff hat einen Ruf an die Technische Hochschule Berlin abgelehnt.

Ehrung: Dem a. o. Professor für angewandte Elektrizitätslehre an der Universität Leipzig Dr. August Karolus wurde die Goldene Medaille der Heinrich-Hertz-Gesellschaft verliehen.

Gestorben: Der ord. Professor für Chemie am Technischen Institut Trapani Dr. G. Brizzi, der frühere ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Hermann Reisenegger.

Gesuche.

Physiker

experimentell erfahren (optische Arbeiten) und theoretisch gut durchgebildet, zuletzt einige Jahre planmäßiger Assistent an Universitätsinstitut, sucht zwecks Durchführung einer von der Notgemeinschaft unterstützten Arbeit eine

Assistentenstelle

Angebote erbeten unter S. H. 34 an den Verlag der Physikal. Zeitschrift.

H&B**HOCHSPANNUNGS
KONDENSATOREN**

für Kapazitätsmessungen mit der Hochspannungsbrücke
nach Schering und für dielektrische Verlustmessungen

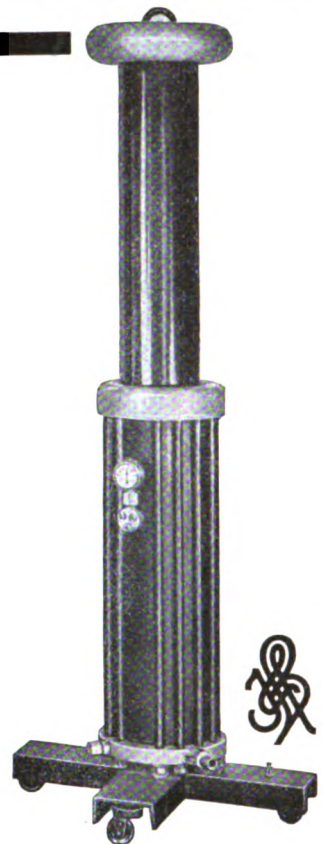
Zwei ineinandergesteckte und gegeneinander isolierte
Metallrohre bilden den Zylinderkondensator

luftgefüllt für 50 kV

preßgasgefüllt für 170 und 300 kV.

Der genau bestimmte Kapazitätswert bleibt unveränderlich.
Der Hochspannungskondensator ist völlig verlustfrei.

HARTMANN & BRAUN
A-G FRANKFURT/MAIN



Ferd. Dümmlers Verlag · Berlin SW 68 (Gegr. 1808)

Der Entwicklungsgang

unseres Planetensystems

Eine kritische Studie von Prof. Dr. Friedrich Nölke
Mit 18 Fig. Gr.-8°. 359 S. 1930. M. 15.—, geb. 17.50

Himmels-Almanach für 1931

Hrsg. v. Prof. Dr. J. Plassmann. Mit 11 Figurentafeln für
die Monde des Planeten Jupiter. Gr.-8°. 1930. M. 3.50

Berliner astronomisches Jahrbuch für 1932

hrsg. v. Astronomischen Recheninstitut zu Berlin-Dahlem
157. Jg. 1930. Gr.-8°. M. 12.—

Sechsstellige Tafel der

trigonometrischen Funktionen

enthaltend die Werte der sechs trigonometrischen Funktionen von zehn zu zehn Bogensekunden des in 90° geteilten Quadranten und die Werte der Kotangente und Kosekante für jede Bogensekunde von 0° 0' bis 1° 20' Von Prof. Dr. J. Peters. Lex.-8°. M. 48.—, geb. 52.—

Numerische Infinitesimalrechnung

Von Prof. Dr. Martin Lindow. Mit 17 Fig. Gr.-8°. 1928. M. 15.—, geb. 18.—

Das Gewitter

Von Prof. Dr. Albert Gockel. 3. Aufl. Mit 3 Taf. u. 36 Abb. Gr.-8°. 1925. M. 8.—, geb. 11.—

Elektrostatische Versuche

mit Anwendung des Universalelektroskops. Von Prof. Dr. Th. Wulf. Mit 35 Fig. i. Text u. auf 1 Taf. Gr.-8°. 1928. M. 2.85

Physik

für höhere Lehranstalten. Unter Mitarbeit v. Oberschulrat Dr. Fr. Pohl hrsg. v. Oberstudiendirektor Dr. J. Schnippenkötter und Studienrat Dr. Th. Weyres. Das Werk umfaßt ein Lehrbuch für den Schüler, bestehend aus Unter- und Oberstufe, ein Handbuch für den Lehrer sowie eine Reihe von Ergänzungs-Heften. Ausführl. Prospekt auf Wunsch

GÁTI's Barretter-Meßsatz
mit zwei Barrettern (Kompensations-Barretter).

Auch als WATTMETER zu gebrauchen für
Telephonfrequenzen, Radiofrequenzen, Super-
frequenzen. Preis ohne Galvanometer, Galvano-
meter-Shunt, Akkumulatoren, ohne WATT-
METER-Transformator-Spulen, nur der
Meßsatz § 100.—, loco Budapest, verpackt
für Postsendung mit vier Reserve-Barrettern.

BÉLA GÁTI, 562 West 183rd Street, NEW
YORK City N. Y. oder FRANZ FEHER,
VII Rakoczy-ut 22, BUDAPEST (Ungarn)

Eingegangene Bücher

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht
besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle)

Peters, J., Siebenstellige Werte der trigonometrischen
Funktionen von Tausendstel zu Tausendstel des
Grades. Bearbeitet im Auftrage der Optischen An-
stalt C. P. Goerz A.-G. Qu. 384 S. Leipzig 1930.
B. G. Teubner. Kart. RM 18.—, geb. 21.—.

Rietz, H. L., Handbuch der mathematischen Statistik.
Hrsg. v. F. Baur. Mit einem Geleitwort von
R. v. Mises. 8°. VI, 285 S. Mit 18 Abb. im Text.
Leipzig 1930. B. G. Teubner. Geb. RM 16.60.

Abonnements-Erneuerung der Physikalischen Zeitschrift

Der Verlag der Physikalischen Zeitschrift bittet um die Erneuerung des Abonnements für 1931.

Der Bezugspreis beträgt seit 1. Januar 1930 jährlich RM 60.—, für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft RM 48.—. Bei Zusendung mit der Post kommen zu obigen Preisen fürs Inland RM 4.80 und fürs Ausland RM 8.— für Porto hinzu. Die Beträge können auch in 4 Vierteljahrsraten beglichen werden.

S. HIRZEL

Soeben erschien in 4., vollständig neubearbeiteter und erweiterter Auflage:

ERGEBNISSE UND PROBLEME DER NATURWISSENSCHAFTEN

Eine Einführung in die heutige Naturphilosophie

Von Prof. Dr. Bernhard Bavink

88 Abbildungen, 1 Tafel. VIII, 616 Seiten. Gr.-8°

Preis: Broschiert RM 23.—, Ganzleinen RM 25.—

Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik: Eine glänzende, mit erstaunlicher Beherrschung des immensen Tatsachenmaterials, philosophischer Vertiefung und spannender Kraft geschriebene Darstellung. Das Werk führt mit bewundernswürdigem Geschick in die Ergebnisse der exakten und biologischen Naturwissenschaft ein und entwickelt aus ihnen die allgemeineren Fragestellungen und Probleme der modernen Naturphilosophie.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG C1

Max Kohl, A.-G., Chemnitz 4

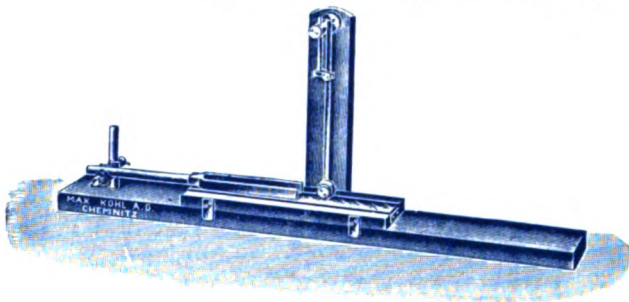
Fabrik physikalischer Apparate

Neu erschienen: Verzeichnis einer Auswahl von
Apparaten für Schülerübungen nach Grimsehl

in der Bearbeitung von Dr. Karl Hahn und Wilhelm Koch

von der Oberrealschule auf der Uhlenhorst in Hamburg,
zusammengestellt von Studienrat B. Wiese vom Schülerrealgymnasium in Stettin

Auf Wunsch kostenfrei Zusendung



Hörsaal- und Laboratorien-Einrichtungen

Sonderlisten und Voranschläge bereitwilligst

Neu!

Dreiphasen-Induktoren

zum Anschluß an Drehstrom
eignen sich in ganz hervor-
ragender Weise für

Röntgenspektrographie

Man erzielt damit homogenere
Strahlen als mit Transforma-
toren und mit einfachsten Mit-
teln sehr hohe Scheitelwerte.

**Höchsterreichbare Meßgenauigkeit mit
Klingelfuss'-
Sklerometer**

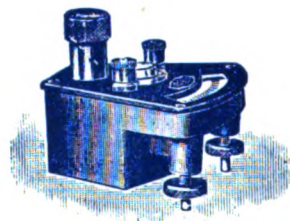
★

Preise und nähere
Angaben auf Wunsch

★

**Fr. Klingelfuss & Co.
Basel (Schweiz)**

NULL-INSTRUMENT



Drehschul-Galvanometer

mit Fadenaufhängung und Libelle
Innerer Widerstand 50 Ohm
Stromempfindlichkeit ca. 6×10^{-7} Ampere

Preis nur 50 RM

In jedem Laboratorium verwendbar!

**Physikalische Werkstätten
Aktiengesellschaft, Göttingen 2**

Pfeiffer's

Neueste

Röntgen-Ölluftpumpe DRP.

mit doppelter Ansaugleistung **5 cbm/Std.**

aus Eisen — ohne Ölückschlag

Einfache, betriebssichere Konstruktion. Die bisherige, kleinere Type hat sich seit Jahren als äußerst betriebssicher erwiesen. Referenzen über gute Leistung nach

1000 Betriebsstunden

Nach dem Prüfungsergebnis der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beträgt das **ENDVAKUUM**, beobachtet am Saugstutzen der Pumpe Fabrik-Nummer 18115

etwa $1,5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg

Abschrift des Prüfungsprotokolles vom 5. Febr. 1929 steht zur Verfügung

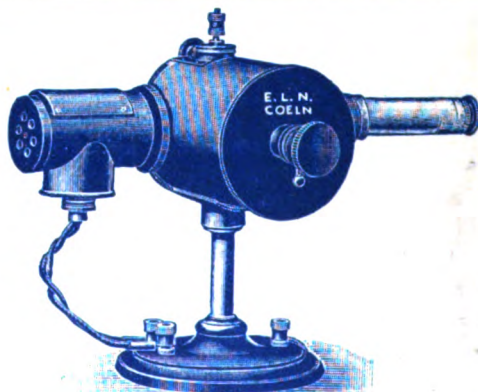
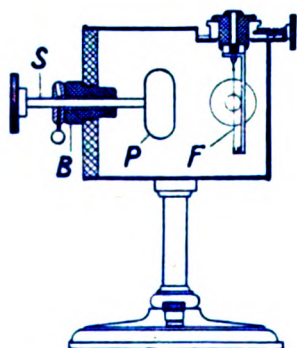
Liste 72 b anfordern!

ARTHUR PFEIFFER, WETZLAR 8

G e g r ü n d e t 1 8 9 0

E. LEYBOLD'S NACHFOLGER A.-G.

Köln-Bayental, Bonner Str. 500 Berlin NW 6, Luisenstr. 31a



Hochspannungselektrometer nach Th. Wulf

bis 15000 Volt mit mehreren Meßbereichen

Physikalische Zeitschrift 1930, Heft 7, S. 315—323

Sonderprospekt auch über Instrumente mit höherem Meßbereich auf Wunsch!

BOUND

MAR 16 1981

UNIV. OF MICH.
LIBRARY



